

**Kernresonanz-Studien an Nickelkomplexen der
Malondialdehyd-dianile**

Heinz Polzer

'975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kernresonanz-Studien an Nickelkomplexen der
Malondialdehyd-dianile.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Heinz Polzer

aus

Brünn

1975



1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. R. Knorr
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 14.7.1975

Diese Dissertation entstand zwischen März 1968 und April 1975 am Institut für Organische Chemie der Universität München auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Privatdozent

Dr. Rudolf Knorr.

Ich danke meinem verehrten Lehrer für die intensive Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der theoretischen Interpretation der Meßergebnisse.

Weiter gilt mein Dank den Mitarbeitern des Physikalischen und des Analytischen Labors für die Anfertigung von Spektren und Analysen; insbesondere Herrn H. Huber für promptes und wirkungsvolles "troubleshooting" beim HA-60-Spektrometer.

An der präparativen Arbeit beteiligten sich im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums Frl. Bui Thi Anh Thu und Frl. J. von Unterrichter und die Herren H. Brix, H. Hagenguth, G. Heywang, W. Hoechst, H. Kölbl, H. Mrosek und T. Taeger.

Frl. E. Bischler war mir beim Zeichnen und bei der Darstellung einiger Verbindungen behilflich.

Herr Diplomchemiker Alfons Weiß hat mir freundlicherweise erlaubt, einige Ergebnisse aus seiner geplanten Dissertation zu zitieren.

Das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften stellte Rechenzeit zur Verfügung und die Deutsche Forschungsgemeinschaft Personalmittel.

Ihnen allen danke ich für ihre Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthesen und Eigenschaften der Malondialdehyd-Derivate	5
2.1 Darstellung der Malondialdehyd-dianile	5
2.2 Substitutionsversuche	10
2.3 Eigenschaften	10
2.3.1 Malondialdehyde	10
2.3.2 Malondialdehyd-dianile	11
3. Synthese und Eigenschaften der Nickelkomplexe	13
3.1 Darstellung	13
3.2 Eigenschaften	13
3.3 NMR-Spektren	14
4. Zur Theorie der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung	18
4.1 Die isotrope Kontaktverschiebung	18
4.2 Die isotrope Pseudo-Kontaktverschiebung	22
4.3 Problematik der isotropen Kontaktverschiebung	23
5. Über die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen	29
5.1 Nomenklatur	29
5.2 Experimentelle Ergebnisse	29
5.3 Erklärung der anomalen Temperaturabhängigkeit	32

	Seite
6. Spinübertragung auf rotierende primäre Alkylgruppen	34
6.1 Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit der β -Wasserstoffatome in primären Alkylgruppen	35
6.2 Stützung der zur Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit verwendeten Parameter	45
6.3 Diskussion	47
7. Spinübertragung auf rotierende sekundäre Alkylgruppen	49
7.1 Simulation der Temperaturabhängigkeit der β -Verschiebungen von $\underline{3p-t}$	49
7.2 Vergleich der Parameter θ_o und V_2 mit Modellverbindungen	56
7.3 Diskussion	57
8. Spinübertragung auf die rotierende Phenylgruppe	58
8.1 Experimentelle Ergebnisse	58
8.2 Simulation der Temperaturabhängigkeit	74
8.3 Diskussion	76
8.3.1 Theorie	76
8.3.2 Vergleich der Barriere V_2 und des Ruhewinkels θ_o mit Modellverbindungen	81
8.3.3 Gleichzeitige Phenyl- und Alkyl-Rotation in den substituierten Komplexen $\underline{3jj-qq}$	83
8.4 Zusammenfassung	87
9. Die Anilinogruppe (1- bzw. 5-Phenylgruppe)	88

	Seite
9.1 Reduzierte Verschiebungen	88
9.2 Rotationsisomerie	91
10. Die 2-Naphthylgruppe	97
10.1 Zuordnung der Verschiebungen	97
10.2 Diskussion	98
10.3 Anomale Temperaturabhängigkeit	101
11. Die 1-Naphthylgruppe	105
11.1 Zuordnung der Verschiebungen	105
11.2 Ein Beweis für langsame Konfigurationsumkehr am Zentralatom	109
11.3 Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit	112
11.4 Diskussion	113
12. Weitreichende Spinübertragungen	115
12.1 Zuordnung und empirische Diskussion	115
12.2 Theorie der γ -Verschiebung	122
12.3 Theorie und Diskussion anderer weitreichender Verschiebungen	126
12.4 Weitere Beispiele weitreichender Verschiebungen	127
12.5 Elektronenleitfähigkeit nichtkonjugierter Substi- tuenten	130
12.6 Die Rolle der Pseudo-Kontaktverschiebung	132
13. Die Benzolazogruppe - Chelatisomerie und ein neuer Chelat-Typ	135
13.1 Resultate	135

	Seite
13.2 Diskussion	142
14. Zusammenfassung	145
15. Experimenteller Teil	150
15.1 Physikalische Meßgeräte	150
15.1.1 Auswertung der Kernresonanzspektren	151
15.1.2 Messung der magnetischen Dipolmomente μ_{eff}	151
15.2 Allgemeine Versuchsbeschreibungen	152
15.3 Aliphatisch substituierte Malondialdehyd-Derivate	155
15.4 Derivate des unsubstituierten Phenyl-malon- dialdehyds	220
15.5 Derivate substituierter Phenyl-malondialdehyde	236
15.6 Derivate des Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazons	263
Literaturverzeichnis	279

1. Einleitung und Problemstellung

Die kernmagnetische Resonanz (NMR) besitzt große Bedeutung zur Aufklärung der Struktur und des dynamischen Verhaltens chemischer Verbindungen. Die Entdeckung, daß paramagnetische Ionen die kernmagnetische Resonanz stark beeinflussen können, erschloß ein neues Anwendungsgebiet.¹⁻³⁾ Gegenüber der Lösung ohne paramagnetische Ionen ergeben sich oft große Änderungen der chemischen Verschiebungen (chemical shifts). Ein einfaches Modell erklärt diese Beobachtung durch Komplexbildung der gelösten Stoffe mit den paramagnetischen Ionen. Hierbei wird angenommen, daß nur der Elektronenspin für die beobachteten Verschiebungen verantwortlich sei.^{3,4)}

Der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen ist mit einem magnetischen Dipolmoment verknüpft. Ein einzelner Elektronenspin besitzt, wenn eine räumliche Vorzugsrichtung z (z.B. in einem homogenen Magnetfeld) existiert, zwei stationäre Zustände, in denen die z -Komponente S_z des Eigendrehimpulses (Einheit $h/2\pi$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h) entweder $-1/2$ ("spin-up") oder $+1/2$ ("spin-down") beträgt. Im energieärmeren der beiden Zustände weist die z -Komponente des magnetischen Dipolmoments in die Richtung des äußeren Magnetfelds. Da die z -Komponenten des Dipolmoments und des Spins beim Elektron entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, ist $S_z = -1/2$ der energetisch tieferliegende Zustand.

In vielen chemischen Verbindungen verschwindet der Elektronen-Magnetismus wegen der Absättigung der Spins (Pauli-Prinzip). Bleibt die Absättigung unvollständig, so ist die betreffende Verbindung paramagnetisch. Aus der molekularen Wellenfunktion läßt sich die räumliche Dichte sowohl für die "spin-up"- als auch für die "spin-down"-Elektronen berechnen. An einem bestimmten Punkt des Moleküls liefert die Differenz dieser beiden Dichtefunktionen die sogenannte Spindichte, während ihre Summe die gesamte Elektronendichte wiedergibt. Wenn an einem Raumpunkt die "spin-up"-Elektronen überwiegen, so nennt man die Spindichte dort positiv; halten sich an diesem Punkt vorwiegend "spin-down"-Elektronen auf, so ist die Spindichte negativ. Ein experi-

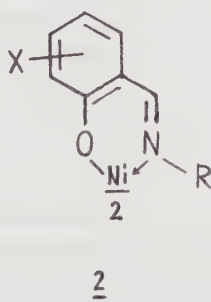
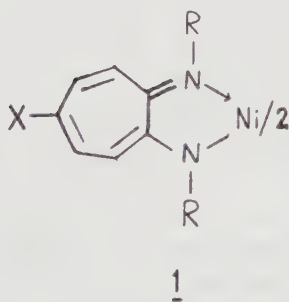
mentelles Maß für die Antreffwahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen geht auf die Wechselwirkung ihres Spin-Magnetismus mit Atomkernen zurück, die selbst ebenfalls ein magnetisches Dipolmoment besitzen, beispielsweise Protonen ^1H und ^{13}C . Aus den Elektronenspin-Resonanzspektren (ESR) freier Radikale erhält man den Betrag der Wechselwirkung als Elektronenspin-Kernspin-Kopplungskonstante A .

Wenn die zu messende magnetische Beeinflussung der Atomkerne allein von der Spindichte abhängt, hätte man somit eine Methode zur Verfügung, die Antreffwahrscheinlichkeit einzelner Elektronen experimentell zu ermitteln. Viele andere Methoden, beispielsweise die Röntgenstrukturanalyse, eignen sich dagegen nur zur Messung der Gesamtelektronendichte. Mit der Näherung der Molekülorbitale (MO) beschreibt man den Zustand eines einzelnen Elektrons so, als werde seine Antreffwahrscheinlichkeit nicht entscheidend von derjenigen aller übrigen Elektronen des Moleküls beeinflusst. Setzt man das Molekülorbital als Linearkombination von Atomorbitalen an, dann ist das Quadrat des Koeffizienten, mit dem ein bestimmtes Atomorbital in die Linearkombination eingeht, ein Maß für die Spindichte in diesem Atomorbital. Solche Spindichten sind also entweder positiv oder null. Diese Näherung gibt bereits wesentliche Züge der experimentell beobachteten Spindichte-Verteilung wieder.

Zur Erklärung negativer Spindichten und zur quantitativen Beschreibung läßt sich aber die Berücksichtigung aller übrigen Elektronen nicht umgehen. Das ungepaarte Elektron verursacht nämlich eine partielle Entkopplung der gepaarten Elektronen in den vollbesetzten "inneren Schalen" in der Weise, daß die Antreffwahrscheinlichkeiten für "spin-up"- und "spin-down"-Elektronen nicht mehr an jedem Raumpunkt gleich groß sind. Insgesamt kann an einem bestimmten Ort etwa die "spin-down"-Spezies überwiegen, sodaß man dort negative Spindichte mißt. Magnetische Polarisierung dieser Art verändert also die für das ungepaarte Elektron erwarteten Meßgrößen. Wenn man solche Korrelationseffekte in geeigneten quantenmechanischen Näherungsverfahren berücksichtigt, so kann man zum Beispiel aus den ESR-Spektren

aromatischer Radikal-Ionen Informationen über die Amplituden molekularer π -Orbitale gewinnen. ⁵⁾

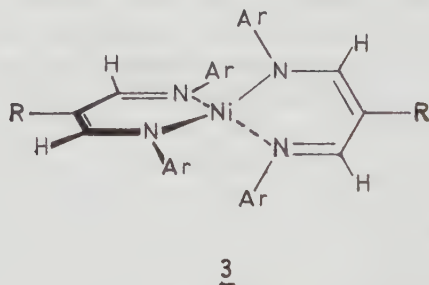
An einer Reihe in Substanz isolierbarer, paramagnetischer Komplexe wurden ebenfalls starke NMR-Verschiebungen beobachtet. ^{6,7)} Hier überträgt das zentrale Metallatom unpaare Spindichte auf seine Liganden. Aus den durch Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung induzierten paramagnetischen Verschiebungen kann die Spindichte-Verteilung in den Liganden berechnet werden. ^{6,7)} Für Aminotroponiminato-Nickelkomplexe 1 ^{7b)} und Salicylaldiminato-Nickelkomplexe 2 ^{7c)} ergab sich gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen Spindichte-Verteilung und der für Spin-Übertragung in das π -Orbital-System der Liganden berechneten. In neuerer Zeit neigt man jedoch zu größerer Skepsis bei der Interpretation paramagnetisch induzierter NMR-Verschiebungen. Wahrscheinlich können sich mehrere Molekülorbitale des Liganden an der Spin-Fortleitung beteiligen.



In einer soeben publizierten Monographie ^{6a)} über dieses Gebiet heißt es dazu auf S. 113: "This multiplicity of possible delocalization mechanisms usually makes it very difficult to describe quantitatively the observed spin density distribution unless a single ligand π MO is overwhelmingly favored in the metal-ligand π bonding." Man kann nicht einmal die Beteiligung solcher Molekülorbitale ausschliessen, die aus Symmetriegründen keine direkte Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des paramagnetischen Metallatoms eingehen: "Even if the metal d-orbital containing the spin is symmetry restricted from interacting with any orbital on

X (X ist der Ligand), sizable spin density can be induced on X by correlation effects on a filled covalent electron pair in the M-X bond by such correlation mechanisms." (S. 92 der Lit. 6a)
Zusätzlich hat man bei paramagnetischen Metallkomplexen stets mit Verschiebungsbeiträgen der sogenannten Pseudo-Kontakt-Wechselwirkung zu rechnen. Dieser über den Raum, nicht über das Bindungssystem wirkende, dipolare Effekt wird in Abschnitt 4.2 erklärt.

Ich entschloß mich, die NMR-Verschiebungen von pseudotetraedrischen Nickelkomplexen 3 der Dianile alter und neuer Malondialdehyd-Derivate zu studieren.



Zur eindeutigen Zuordnung der NMR-Signale war es erforderlich, eine große Zahl dieser Komplexe herzustellen. Die systematische Variation der Substituenten in den Liganden gestattet nicht nur diese Zuordnung, da die Verschiebungen der nicht substituierten Positionen im allgemeinen unverändert bleiben; sie liefert mit den Verschiebungen der neu eingeführten Substituenten auch zugleich weitere Information. Gegenüber 1 zeichnet sich 3 durch größere synthetische Variationsmöglichkeiten aus, gegenüber 2 durch die höhere Symmetrie und damit leichtere Signalzuordnung auf Grund von Absorptionsintensitäten.

Die quantenmechanische Interpretation gelingt nur teilweise. Anhand des umfangreichen Untersuchungsmaterials läßt sich dagegen ein quantitativ konsistentes, empirisches Bild der NMR-Verschiebungen gewinnen. Einen wesentlichen Beitrag dazu liefert die Messung der temperaturabhängigen NMR-Spektren von 3. Aus

der anomalen Temperaturabhängigkeit gewisser induzierter Verschiebungen werden sich Aussagen zur Winkelabhängigkeit der Spindichte-Übertragung machen lassen. Dies ist möglich, weil Veränderungen von Temperatur oder Substituenten in den Komplexen 3 die Wechselwirkung zwischen Nickel und Liganden nicht beeinflussen. Man umgeht auf diese Weise die ungeklärte Interpretation dieser Wechselwirkung und interpretiert vorzugsweise die Änderungen der Spindichten in den Substituenten, die bei struktureller oder konformativer Variation zu beobachten sind. Die Empfindlichkeit der NMR-Methode gestattet außerdem die Messung weitreichender elektronischer Effekte.

2. Synthesen und Eigenschaften der Malondialdehyd-Derivate

Schlüssolverbindungen zur Synthese von Nickelkomplexen substituierter Malondialdehyd-dianile 3 sind die entsprechenden Malondialdehyde 9 ⁸⁾ oder die 2-substituierten 3-Dimethylamino-acroleine 7. ⁸⁾ 9 läßt sich leicht mit Anilin in Malondialdehyd-dianile 10 überführen. ^{9b,c,15)} Verwendet man Anilin-Salze, so erhält man die entsprechenden 10-Salze. ^{8,9)} 10 bildet mit Nickelacetat pseudotetraedrische 2:1-Komplexe. ^{10,11)} Lange bekannt sind Nitro- ¹²⁾ und die Halogenmalondialdehyde, ^{9a,b,13)} sowie Benzolazomalondialdehyd. ^{9a,14)} Einige Synthesen für Aryl-, ¹⁵⁾ Acyl- ¹⁶⁾ und Alkylmalondialdehyde ¹⁷⁾ wurden angegeben, die aber oft nicht zu verallgemeinern sind oder schwer zugängliche Ausgangsverbindungen erfordern. Allgemein brauchbare Synthesen entwickelten Arnold et. al. ausgehend von Acetalen, ⁸⁾ Enoläthern, ⁸⁾ α -Chloräthern ⁸⁾ und Malonsäuren. ¹⁸⁾

2.1 Darstellung der Malondialdehyd-dianile 10

Substituierte Malonsäuren 6, durch Alkylierung von Malonester mit primären oder sekundären Alkylhalogeniden 4 gewonnen, werden mittels Vilsmeier-Formylierung in 2-substituierte 3-Dimethylamino-acroleine 7 überführt. ¹⁸⁾ Alkalische Hydrolyse von 7 liefert nach Ansäuern substituierte Malondialdehyde 9. ⁸⁾ Allerdings lassen die Ausbeuten bei Verwendung der Alkylmalonsäuren infolge hoher Flüchtigkeit und geringer Beständigkeit der Produkte oft zu wünschen übrig. Nach unseren Erfahrungen erhält man

Syntheschema:

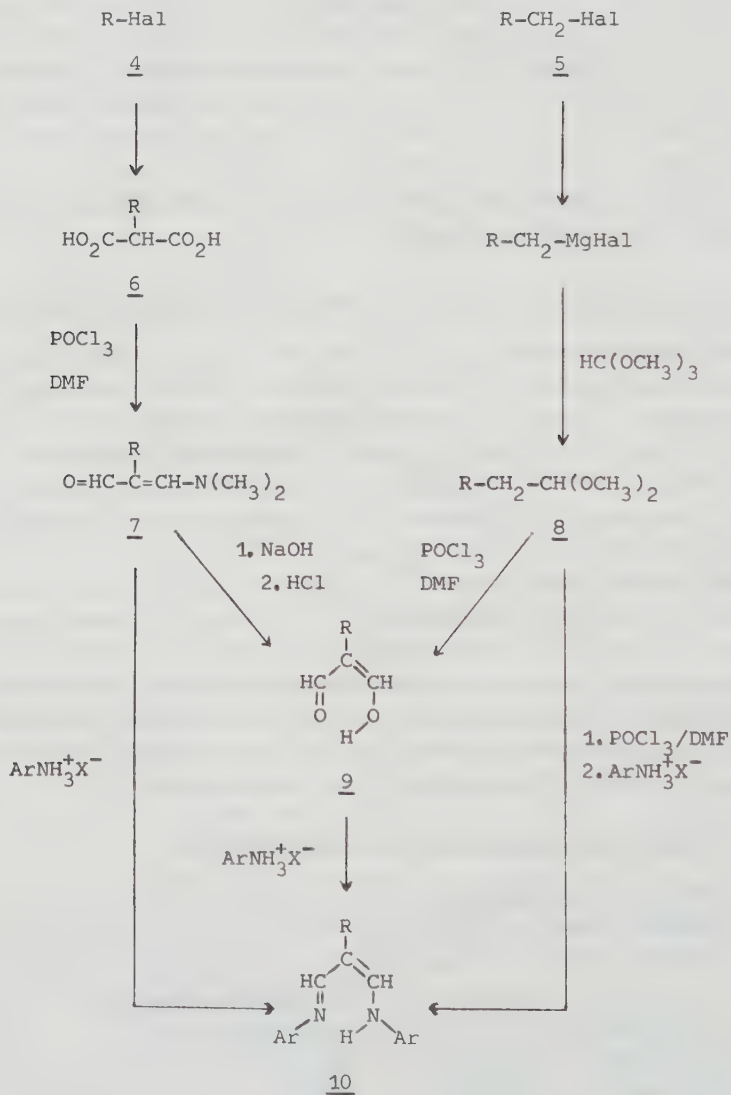


Tabelle 1. Derivate substituierter Malondialdehyde 3 und 10

<u>3,10</u>	R	Ar	<u>3,10</u>	R	Ar
a	H	C ₆ H ₅	aa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	H	C ₆ H ₄ pCH ₃	bb	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ pCl
c	H	C ₆ H ₄ mCH ₃	cc	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ pCH ₃
d	H	C ₆ H ₃ (mCH ₃) ₂	dd	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ mCH ₃
e	Br	C ₆ H ₅	ee	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ (mCH ₃) ₂
f	CH ₃	C ₆ H ₅	ff	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ p(C ₂ H ₅)
g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	gg	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ p(nC ₃ H ₇)
h	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	hh	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ p(OC ₂ H ₅)
i	nC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	ii	C ₆ H ₅	
j	nC ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅			
k	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	jj	C ₆ H ₄ pCH ₃	C ₆ H ₅
l	CH ₂ -C ₆ H ₄ pCH ₃	C ₆ H ₅	kk	C ₆ H ₄ pCH ₃	C ₆ H ₄ pCH ₃
m	CH ₂ -C ₆ H ₃ (mCH ₃) ₂	C ₆ H ₅	ll	C ₆ H ₃ (mCH ₃) ₂	C ₆ H ₅
n	CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	mm	C ₆ H ₄ p(C ₂ H ₅)	C ₆ H ₅
o		C ₆ H ₅	nn	C ₆ H ₄ p(nC ₃ H ₇)	C ₆ H ₅
p	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	oo	C ₆ H ₄ p(tC ₄ H ₉)	C ₆ H ₅
q	CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	C ₆ H ₅	pp		C ₆ H ₅
r	CH(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	qq		
s	Cyclopentyl	C ₆ H ₅	rr	2-Naphthyl	C ₆ H ₅
t	Cyclohexyl	C ₆ H ₅	ss	1-Naphthyl	C ₆ H ₅
u	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅	tt	C ₆ H ₅ -N=N	C ₆ H ₅
u'	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₄ pCH ₃			
v	CH ₂ -CH=CH-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			
w	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅			
x	Morpholino	C ₆ H ₅			
y	Piperidino	C ₆ H ₅			
z	SC ₆ H ₅	C ₆ H ₅			

aus Alkylmalonsäuren oft ein Gemisch aus 7 und 9, aus dem das alkali-lösliche 9 leicht abgetrennt wird (s. Experimenteller Teil). Unsubstituierte Malonsäure wird dreifach formyliert zu 3-Dimethyl-amino-2-formyl-acrolein. ¹⁹⁾

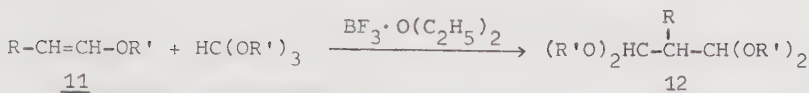
Tert.-Butylmalonsäure (6, R = tC_4H_9) reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Ebenso versagt die Reaktion für 1-Adamantyl- (6, R = 1-Adamantyl) und Mesitylmalonsäure (6, R = Mesityl). Offenbar ist die Formylierung sterisch behindert. Stattdessen tritt Decarboxylierung zum substituierten Essigsäure-Derivat ein. Styryl- (6, R = $C_6H_5-CH=CH$) und Diphenylmethylmalonsäure (6, R = $CH(C_6H_5)_2$) liefern nicht identifizierbare, teerige Produkte.

Die Malondialdehyde 9 kondensieren mit Anilin in Äthanol mit guten Ausbeuten zu den Dianilen 10. ^{9b,c,15)} Aus den meistens besser charakterisierbaren 10-Hydrochloriden oder 10-Hydrogenperchloraten erhält man die freien Basen 10 durch Behandlung mit Natronlauge. ^{8,9)} Die Umsetzung von 7 mit Anilin-Salz in Äthanol liefert ebenfalls 10-Salze in mittleren bis guten Ausbeuten. Damit erübrigt sich der verlustreiche Schritt 7→9. Auch 7 setzt man zweckmäßigerweise als Rohprodukt ein, weil die Reindarstellung umständlich und meist mit Verlusten verbunden ist.

Das breite Angebot an substituierten Malonsäuren 6 und die Vereinfachung des Syntheseweges von 7 nach 10 erhoben die Malonsäure-Formylierung zum Standardverfahren der Darstellung von 10 (Schlüssel der Substituenten in Tabelle 1).

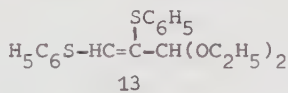
Zur Darstellung der Dianile 10 über substituierte Acetaldehyd-acetale 8 setzt man aryl- oder alkylsubstituierte Methylhalogenide 5 über die Grignardverbindungen mit Orthoameisensäureester um. Die erhaltenen Acetale 8 ^{20,21)} werden unter Vilsmeier-Bedingungen zu 9 formyliert. ⁸⁾ Dieses Verfahren eignet sich besonders für Arylacetaldehydacetale, während andere Acetale mit weniger guten Ausbeuten reagieren. Nach Arnold ⁸⁾ behandelt man das Formylierungsgemisch nach der Hydrolyse mit Anilin-Salz und gewinnt 10, ohne 9 zu isolieren (s. Experimenteller Teil).

Enoläther 11 reagieren mit Orthoameisensäureester und Bortrifluoridätherat als Katalysator ²²⁻²⁴⁾ zu Malondialdehyd-tetraacetalen. Auch Aluminiumoxid ²⁵⁾ und Zinkchlorid ²⁶⁾ sind katalytisch wirksam.



Diese Methode bewährt sich auch für 1,2-Dialkoxyäthylene.^{27,28)} 12 setzt man mit Anilin-Salz in Äthanol glatt zu 10 um. Die Isolierung der Malondialdehyde 9 aus dem Tetraacetal 12 ist daher nicht notwendig.²⁹⁾

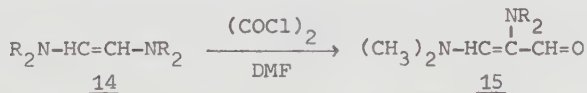
1,2-Dialkoxyäthylene werden auch von Phosphoroxychlorid und N-Methylformanilid zu Malondialdehyden 9 formyliert.²⁹⁾ Beim 1,2-(Bisphenylmercapto)-äthylen bleibt diese Reaktion auf der Stufe des 2,3-(Bisphenylmercapto)-acroleins stehen,³⁰⁾ dessen Diäthylacetal 13 aus Thiophenol und Brommalondialdehyd-tetraacetal 12e zugänglich ist.³⁰⁾ In der Literatur ist 13 nur durch den Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons - ohne Angabe von physikalischen Daten - charakterisiert.³⁰⁾ Wir fanden, daß



10z aus dem Rohprodukt 13 mit Anilin-hydrogenperchlorat in Äthanol in guter Ausbeute anfällt.

Die Formylierung von 11 mit Oxalylchlorid und Dimethylformamid eröffnete in neuester Zeit den Zugang zu Malondialdehyden 9 mit tertiären Substituenten (1- und 2-Adamantyl).³¹⁾

Das Reagens aus Oxalylchlorid und Dimethylformamid formyliert 1,2-Dialkylaminoäthylene 14 zu 2-Dialkylamino-3-dimethylamino-acroleinen 15,³²⁾ die auf dem üblichen Weg in 9 umgewandelt werden. Beim Nacharbeiten isolierten wir das bisher nicht beschrie-



bene 2,3-Dipiperidinoacrolein in 10% Ausbeute als Nebenprodukt zu 15y. Es besitzt den Schmelzpunkt, der 15y zugeschrieben wurde³²⁾ und entsteht auch aus 15y durch Erhitzen mit überschüssigem Piperidin. Mit Morpholin reagiert 15x analog zum 2,3-Dimorpholinoacrolein.

2.2 Substitutionsversuche

Robinson et al.³³⁾ beschreiben die nucleophile Substitution des Broms in 12e durch Ammoniak und Benzylamin. Reichardt und Halbritter bestätigen die Substitution mit Ammoniak.³⁴⁾ Die Wiederholung der Umsetzung mit Benzylamin ergab jedoch kein identifizierbares Substitutionsprodukt.

Grard^{13b)} berichtet von der Substitution des Broms durch Alkoholat im Brommalondialdehyd 9e. Auch diese Reaktion ließ sich in Übereinstimmung mit Literaturangaben²⁹⁾ nicht wiederholen. Desgleichen schlugen weitere Substitutionsversuche an 12e mit Methanolat, Äthanolat, Phenolat, Thiophenolat, Grignard- und lithiumorganischen Verbindungen fehl. Japanischen Autoren³⁵⁾ gelang die Substitution des Chlors im Chlormalondialdehyd durch p-Nitrothiophenolat in Methanol.

Versuche zur elektrophilen Substitution von 10a, das formalen Enamincharakter besitzt, mit dem 1-Adamantylkation verliefen negativ. Lediglich eine Bromierung mit Pyridiniumperbromid ist gelungen.³⁶⁾ Die Benzoylierung von 10a führt unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen stets zur Spaltung des Moleküls. Man isoliert Benzanilid, das vermutlich durch N-Acylierung und anschließende Enamid-Hydrolyse entsteht. Nach Literaturangaben³⁷⁾ sind auch Acetylierung, Methylierung und Wasserstoffabspaltung mit Grignard-Verbindungen an 10a mißlungen.

2.3 Eigenschaften

2.3.1 Malondialdehyde

Malondialdehyde 9 sind farblose Verbindungen, die mit Eisen(III)-chlorid rot bis violett gefärbte Lösungen geben. Sie lösen sich gut in Alkoholen und Chloroform, mäßig in Wasser. Der unsubstituierte Malondialdehyd 9a³⁸⁾ ist sehr instabil. Die substituierten Vertreter zeigen größere Beständigkeit und sind im Kühlschrank haltbar. Sie besitzen stark sauren Charakter, bilden schon mit Hydrogencarbonat Salze und entsprechen in der Säurestärke etwa der Essigsäure (pK_s rund 4-5^{39,40)}). Das IR-Spektrum ist nicht sehr charakteristisch und zeigt zwei sehr breite, unstrukturierte Banden um 2700 und 1570 cm^{-1} .

Die Kernresonanzspektren in Deuteriochloroform zeigen stets äqui-

valente Aldehydprotonen und eine breite OH-Resonanz. Diese Befunde legen nahe, daß auch die substituierten Malondialdehyde in den chelatisierten Enolformen 16 und 17 vorliegen, wie für die unsubstituierte Verbindung gezeigt worden ist. ⁴¹⁾



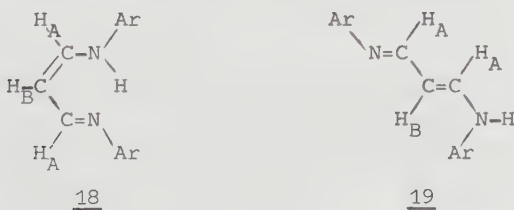
2.3.2 Malondialdehyd-dianile

Die gelben Malondialdehyd-dianile 10, die mit Ausnahme der aryl- und unsubstituierten Vertreter schlecht oder gar nicht kristallisieren, bilden mit starken Säuren Mono-Salze. Diese Salze sind die stabilsten Derivate der Malondialdehyde 9. In einigen Fällen ist die Spaltung der Dianile 10 durch starke wäßrige Säuren oder Basen mit Erfolg zur Darstellung der Malondialdehyde 9 herangezogen worden. ^{9b)} Häufiger überleben die gebildeten Malondialdehyde die Reaktionsbedingungen aber nicht.

Die Dianil-Salze sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, während die freien Basen 10 gelegentlich in Äthanol oder Kohlenstoffdisulfid schwerlöslich sind.

Die IR-Spektren der freien Basen 10 zeigen charakteristische, starke Banden bei $1280\text{-}1290\text{cm}^{-1}$, $1535\text{-}1540\text{cm}^{-1}$, $1590\text{-}1598\text{cm}^{-1}$ und $1637\text{-}1640\text{cm}^{-1}$. In den Spektren der Hydrochloride 10-HCl findet man drei Gruppen intensiver Signale: $1290\text{-}1320\text{cm}^{-1}$, $1560\text{-}1575\text{cm}^{-1}$ und $1600\text{-}1640\text{cm}^{-1}$, sowie eine breite Absorption um 3000cm^{-1} . Die Hydrogenperchlorate 10-HClO₄ besitzen neben einer breiten Bande bei $3250\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ intensive Absorptionen bei $1080\text{-}1100\text{cm}^{-1}$, $1290\text{-}1320\text{cm}^{-1}$, $1560\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ und $1610\text{-}1625\text{cm}^{-1}$.

In den NMR-Spektren der freien Basen 10 liegen, außer für 10tt,



wieder stets äquivalente "Aldehydprotonen" vor, die in Kohlenstoffdisulfid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zwischen δ 8,15 und 7,45 absorbieren. Aus den Kopplungskonstanten J_{AB} leitet man für 10a die all-cis-Form 18 im unpolaren und die all-trans-Form 19 im polaren Lösungsmittel ab. ^{42,43)} UV-Messungen sprechen ebenfalls für diese Befunde. ^{37,42)} In O-deuteriertem Alkohol findet H-D-Austausch nur am Stickstoff statt; ⁴²⁾ folglich tritt das isomere Diimin (Dianil) im Gleichgewicht nicht auf. Diese Interpretation scheint auf substituierte Malondialdehyd-Dianile 10 übertragbar zu sein, denn sie zeigen in der Kernresonanz und im UV denselben Spektrentyp wie 10a. In der Tabelle 2 sind die intensivsten langwelligen Übergänge als Beleg dafür zusammengestellt.

Tabelle 2. UV-Spektren von 10 in Chloroform und Methanol

<u>10</u>	CHCl_3		CH_3OH	
	cm^{-1}	$\epsilon \times 10^{-4}$	cm^{-1}	$\epsilon \times 10^{-4}$
a ⁴³⁾	26 300	2,440	27 800	4,320
a	26 050	2,904	26 800	4,457
	40 600	1,514	41 600	1,594
d	26 300	2,55	26 450	4,036
	40 300	1,567	40 300	1,542
bb	24 450	2,555	24 950	2,380
	34 450	2,133	35 100	2,141
cc	24 500	2,440	25 250	2,526
	34 000	2,012	34 850	1,906
dd	24 600	2,441	25 300	2,326
	34 100	1,926	34 850	1,801
ff	24 450	2,666	25 250	2,600
	33 800	2,143	34 800	1,895
hh	24 100	2,389	24 800	3,019
	33 300	2,085	33 800	2,351
jj	24 700	2,261	25 500	2,251
	34 750	1,949	35 600	1,949
kk	24 400	2,453	25 200	2,468
	34 350	2,089	34 950	1,982
ll	24 750	2,236	25 500	2,255
	34 550	1,837	35 300	1,849

3. Synthese und Eigenschaften der Nickelkomplexe 3

3.1 Darstellung

Malondialdehyd-Dianil 10a ^{10,11,44)} und die 2-phenylsubstituierten Dianile 10aa-oo vereinigen sich mit Nickelacetat in siedendem Äthanol glatt zu 2:1-Nickelkomplexen 3. Bei Dianilen mit anderen Substituenten bilden sich die Nickelkomplexe nur in Gegenwart von Natriumäthanolat; sie fallen häufig bereits aus der siedenden äthanolischen Lösung kristallin aus. Die Synthesen wurden im allgemeinen nach dieser Methode durchgeführt. Zur Synthese des empfindlichen Komplexes 3w bewährt sich die Umsetzung des mit Butyllithium in situ bereiteten Lithium-Salzes des Dianils 10w mit Bis(tetraäthylammonium)-tetrabromo-nickelat(II) ⁴⁵⁾ in wasserfreiem Tetrahydrofuran. ⁴⁴⁾

3.2 Eigenschaften

Die kristallinen, violetten, paramagnetischen Nickelkomplexe 3 sind in Alkoholen, Chlorkohlenwasserstoffen, Essigsäureäthylester und Kohlenstoffdisulfid gut bis mäßig löslich. Sie sind an der Luft beständig, werden aber schon in der Kälte langsam unter der Einwirkung von Säuren und Basen zersetzt. Das dabei gebildete Malondialdehyd-dianil kann zurückgewonnen werden.

Die Komplexe 3 lösen sich in Benzol monomer, wie osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, so daß eine Assoziation ausgeschlossen werden kann. Abweichungen vom Monomeren ließen sich stets auf zu geringe Löslichkeit bei der Molekulargewichtsbestimmung zurückführen.

Ein Gleichgewicht zwischen tetraedrisch-paramagnetischer und planar-diamagnetischer Konfiguration, wie für Aminotroponimino-Nickelkomplexe 1 nachgewiesen, ^{7b)} wird in keinem Fall beobachtet. Das temperaturunabhängige magnetische Moment beträgt etwa 3.15 (± 0.2) B.M. Es wurde aus Suszeptibilitätsmessungen mit der NMR-Methode berechnet. ⁴⁶⁾

Die intensivsten IR-Banden liegen im Bereich von 1290-1310 cm^{-1} und 1440-1465 cm^{-1} . ¹⁰⁾ Eine sehr lagekonstante Absorption mittlerer Intensität findet sich bei 1575-1585 cm^{-1} (Einzelheiten s. Experimenteller Teil).

Die langwellige Absorption im Elektronenspektrum mißt man zwischen 390 und 425nm^{10,11a)} (Wellenzahl 25 700 bis 23 500cm⁻¹); sie ist außer bei den phenylsubstituierten Komplexen zugleich die intensivste mit $\epsilon_{\text{max}} = 2 \cdot 3 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Zuweilen entdeckt man eine noch längerwellige Schulter um 520nm (Wellenzahl 16 400cm⁻¹). Die Zuordnung der genannten Banden ist unbekannt; das Elektronenspektrum wird jedoch als Bestätigung der verzerrt-tetraedrischen Konfiguration aufgefaßt.^{11a,47,48)}

3.3 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit der Frequenz-sweep- oder Feld-sweep-Technik aufgenommen, um eine Integration der Signale zu ermöglichen. Resonanzen, die mehr als 6000Hz (100ppm) von TMS entfernt sind, wurden ohne interne Stabilisierung und mit Seitenbandeichung vermessen. Insgesamt erstrecken sich die Spektren über ungefähr 400ppm. Die Linienbreiten schwanken zwischen 5-10Hz für wenig und einigen 100Hz für sehr stark verschobene Signale. Eine Mittelung der Resonanzlagen aus Liganden- und Komplexsignalen ist auszuschließen, denn Ligand- und Komplexspektrum sind gesondert sichtbar. Wie bei den einfacheren Vertretern⁴⁹⁾ erfolgt auch bei unseren substituierten Komplexen der Austausch komplexgebundener Liganden gegen freien Liganden bei Raumtemperatur in Chloroform und Tetrachloräthan äußerst langsam, nämlich erst im Verlauf einiger Wochen.

Die Absorptionsfrequenzen sind nicht von der Konzentration und nur schwach vom Lösungsmittel abhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen wurde in 1,2-Dideuterotetrachloräthan verfolgt, weil in diesem Solvens mit derselben Probe ein Temperaturintervall von 200° durchlaufen werden kann.

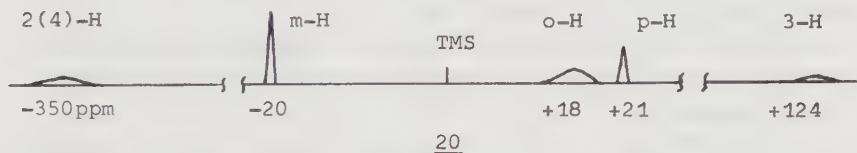
Um den Einfluß des Paramagnetismus auf die NMR-Resonanzen zu verdeutlichen, definiert man eine paramagnetisch induzierte Verschiebung ΔH_i als Differenz der Absorptionsfrequenzen entsprechender Protonen einer paramagnetischen und einer diamagnetischen Substanz gleicher Struktur. Als Referenz für paramagnetische Nickelkomplexe können die gleichfalls tetraedrischen, diamagnetischen Zinkkomplexe mit denselben Liganden dienen.^{7b)} Da sich die chemischen Verschiebungen im freien Liganden und im diamagnetischen Komplex höchstens um 0.1-0.2ppm unterscheiden,⁵⁰⁾

eignen sich auch die freien Liganden als Referenz für ihre Nickelkomplexe.

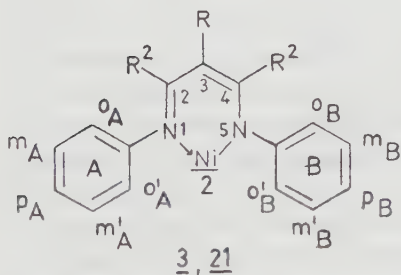
Häufig ist auch die exakte Resonanzfrequenz eines bestimmten Atomkerns im Liganden unbekannt. Beispielsweise beträgt die Unsicherheit der Verschiebungen von Aromatenprotonen je nach Breite der aromatischen Absorption des Liganden rund 0.2ppm.

Die paramagnetisch induzierte Verschiebung ΔH_i bekommt für Hochfeldrichtung positives und für Tieffeldrichtung negatives Vorzeichen.

Am Beispiel der Komplexe 3a-e sei die empirische Zuordnung der Signale diskutiert. Die NMR-Spektren sind mit der für die Komplexe erwarteten Symmetrie in Einklang. 3a enthält 26 Protonen, zeigt aber nur fünf Signale, nämlich drei Hochfeldverschiebungen und zwei zu tiefem Feld, die 20 schematisch wiedergibt. Dies deutet auf Äquivalenz der acht ortho-, bzw. acht meta-, bzw. vier para-Positionen in den Anilingroupen und auf äquivalente "Aldehydprotonen" (2- und 4-Stellung) hin.



In Verbindung 3e verschwindet das Signal bei höchstem Feld, während die übrigen vier in Form und Lage gleich bleiben. Dieses Signal ist daher in 3a $R=H$ zuzuordnen. Das extrem tief verschobene Signal in 3a wird in 21 ⁴⁴⁾ durch ein zu hohem Feld verschoben



- 3a $R=H, R^2=H$
3b $R=H, R^2=H, p_A=p_B=CH_3$
3c $R=H, R^2=H, m_A=m_B=CH_3$
3d $R=H, R^2=H, m_A=m'_A=m_B=m'_B=CH_3$
3e $R=Br, R^2=H$
21 $R=H, R^2=CH_3$
(nicht aufgeführte Positionen sind wasserstoffsubstituiert)

benes ersetzt bei sonst gleichem Typ des Spektrums; die "Aldehydprotonen" ($R^2=H$) geben also Anlaß zur extrem tief verschobenen Resonanz. Nach symmetrischer Substitution der m-Stellungen (3d) und anschließend der p-Stellungen (3b) in den Anilinoesten A und B lassen sich die Resonanzen von $o_{A,B}$, $m_{A,B}$ und $p_{A,B}$ ebenfalls zuordnen. Werden äquivalente Positionen vollständig durch Methylgruppen substituiert, so verschwindet z.B. in 3d das zu tiefem Feld verschobene Signal und erscheint bei hohem Feld neu. 3c mit jeweils nur einer methylsubstituierten m-Stellung im Ring A und B demonstriert dies überzeugend. Die Lage der tief-feldverschobenen m-Resonanz bleibt im Vergleich zu 3a konstant, aber die Intensität sinkt auf die Hälfte. 3c besitzt gegenüber 3a noch ein zusätzliches, zu hohem Feld verschobenes Signal der Intensität zwölf, das der m-Methylgruppe zuzuordnen ist. Im Komplex 3b ist der p-Wasserstoff gegen p-Methyl ausgetauscht. Das Verschwinden der Resonanz bei ca. +21ppm (s. 20) und das Auftauchen eines neuen Tieffeldsignals beweisen die Hochfeldverschiebung von $p_{A,B}$, sodaß das einzige bisher nicht zugeordnete Hochfeldsignal $o_{A,B}=o'_{A,B}$ zukommen muß.

Aus dieser Diskussion ergeben sich zwei allgemeine Regeln für die Interpretation von NMR-Spektren der Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexe 3:

1. Benachbarte Wasserstoffe an einem konjugierten π -System werden alternierend zu hohem und tiefem Feld verschoben (vergl. 3a $R=H$ mit $R^2=H$, $o_{A,B}$ mit $m_{A,B}$ und $m_{A,B}$ mit $p_{A,B}$ in 20).
2. Substituiert man einen Wasserstoff des π -Systems durch eine Methylgruppe, dann besitzt ihre Verschiebung entgegengesetztes Vorzeichen im Vergleich zu derjenigen des Wasserstoffs, dessen Platz sie eingenommen hat (vergl. 3a mit 21 und 3a mit 3b-c).

Die Verschiebungen der $o_{A,B}$, $m_{A,B}$, $p_{A,B}$ und "Aldehydprotonen" zeigen in allen Komplexen 3 dasselbe charakteristische Muster. Die Absolutbeträge der Verschiebungen schwanken meistens nur ganz geringfügig; die Richtung der Verschiebung bleibt jedoch stets gleich. Vor allem die Verschiebung der $m_{A,B}$ -Wasserstoffe, die als ein nur ca. 8-10Hz breites Signal etwa 20ppm feldabwärts vom Liganden erscheinen, besitzt eine bemerkenswerte Konstanz bei Substitution und Temperaturänderung. Bei tiefstem Feld (ca. -350ppm) liegt die sehr breite (500-1000Hz) Absorption der "Al-

dehydprotonen". Die breite (100 bis 200Hz) Resonanz der $\text{o}_{\text{A,B}}$ -Wasserstoffe findet man etwa +18ppm feldaufwärts und die mäßig verbreiterte (20 bis 50Hz) der $\text{p}_{\text{A,B}}$ -Protonen rund +21ppm feldaufwärts vom Ligandensignal.

Diese Zuordnung stimmt mit der von Parks und Holm ⁴⁴⁾ angegebenen bis auf diejenige von R=H in 3a überein. Die hier abgeleitete Zuordnung des 3-Wasserstoffs in 3a deckt sich mit Literaturangaben. ⁴⁹⁾

Die Einführung weiterer Substituenten in 3-Stellung und in den Anilinoesten ändert das allgemeine Erscheinungsbild der Spektren nicht. Man erhält die individuellen Signale der Substituenten zusätzlich, die zum Teil durch aufgelöste Kopplungen und relative Intensitäten unter Berücksichtigung der oben abgeleiteten Kriterien zugeordnet werden können.

Die Zuordnung für Alkylsubstituenten gelingt folgendermaßen. Das erste Glied einer in 3-Stellung gebundenen Alkylkette sollte wegen der Hochfeldverschiebung des 3-Wasserstoffs stets zu tiefem Feld verschoben sein (Regel 2). Vom zweiten Glied ab ist mit der Kettenlänge abnehmende Hochfeldverschiebung die Regel. Wenn die Kette um ein Kohlenstoffatom verlängert wird, ergibt sich die Zuordnung eindeutig durch den Vergleich mit dem nächstniederen Homologen. Die endständige Methylgruppe kann aufgrund ihrer Intensität sofort erkannt werden. Für Cyclo- und sek. Alkylsubstituenten kann analog verfahren werden. Die zusätzlich auftretenden Signal-Aufspaltungen werden in einem späteren Kapitel besprochen.

Die Zuordnung der Resonanzen einer 3-Phenylgruppe und der endständigen Phenyle von 3k und 3n wurde durch Methylsubstitution nach der für die Anilinoeste angewandten Methode bewiesen. Die Spektren der 1- und 2-Naphthylverbindungen 3ss bzw. 3rr der ankondensierten Benzolringe ließen sich mit Doppelresonanzexperimenten aufklären.

Durch Vergleich mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen gelang die Zuordnung der Signale der heterosubstituierten Komplexe 3w-z. Es stellt sich nämlich heraus, daß der Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein Heteroatom im Substituenten die übrigen Verschiebungen nicht wesentlich ändert. Der Äthoxyrest ist vergleichbar mit n-Propyl, Piperidino mit Cyclohexyl und Phenylmercapto mit Benzyl. Meistens ist aber die Zuordnung unabhängig

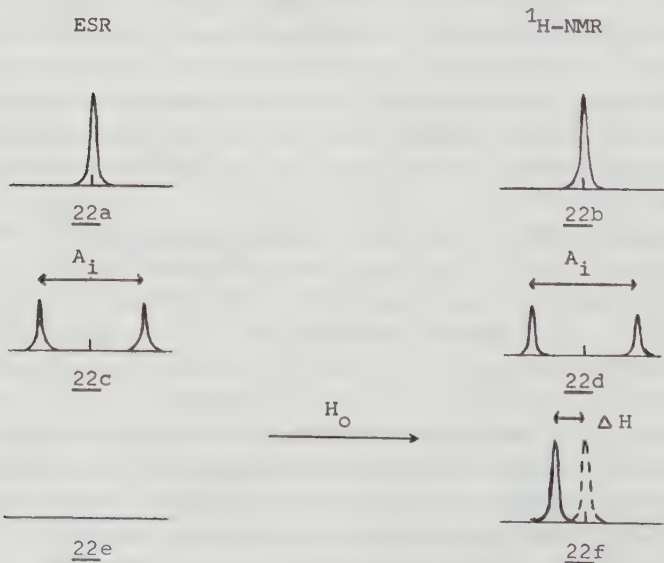
durch Signalintensitäten oder durch Kernspin-Kernspin-Kopplung gesichert.

Die eben diskutierte Zuordnungstechnik kann auch auf längerket-
tige Substituenten in den Anilino- und 3-Phenylresten erfolg-
reich angewendet werden.

4. Zur Theorie der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung

4.1 Die isotrope Kontaktverschiebung

Die energetische Entartung des Elektronenspins wird in einem Magnetfeld H_0 aufgehoben (Zeeman-Effekt). Für ein einzelnes ungepaartes Elektron existieren dann zwei verschiedene Energie-Niveaus mit $S_z = -1/2$ bzw. $+1/2$. Übergänge zwischen diesen Niveaus beobachtet man im ESR-Spektrum als Singulett (22a). Aufgrund einer analogen Betrachtung für den Kernspin eines ungekoppelten Protons besteht dessen NMR-Spektrum ebenfalls aus einem Singulett (22b). Treten Elektron und Proton miteinander in Wechselwirkung (= Kopplung), so bewirkt dies eine Aufspaltung der ESR- und NMR-Singulett jeweils in Dubletts mit der Kopplungs-



konstante A_i . Die Boltzmann-Verteilung bestimmt die Population der beteiligten Zeeman-Niveaus und diese die Intensitäten der beiden Dublett-Linien. Eine genauere Betrachtung des Termschemas lehrt, daß die bei geringerer Feldstärke auftretende Linie des NMR-Dubletts eine geringfügig höhere Intensität besitzt als die Hochfeld-Linie, wenn die Kopplungskonstante A_i positiv ist. Diese Situation wird schematisch in 22c für das ESR- und in 22d für das NMR-Spektrum dargestellt, wobei der Intensitätsunterschied der Dublett-Linien in 22d stark übertrieben ist.

Ein NMR-Spektrum der eben beschriebenen Art ist jedoch hypothetisch. Von paramagnetischen Verbindungen erhält man nämlich im allgemeinen kein NMR-Spektrum, weil die Protonen-Relaxation durch Dipolwechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron sehr beschleunigt wird. Die damit verbundene Linienverbreiterung ist so ausgeprägt, daß sich die Signale nicht mehr vom Untergrund abheben. In Fällen mit besonders wirksamen Mechanismen der Elektronen-Relaxation - z.B. in hochkonzentrierten Radikal-Lösungen und in vielen Nickelkomplexen - bricht die durch Elektronenspin-Kernspin-Kopplung hervorgerufene Dublett-Aufspaltung zusammen. Bedingung dafür ist, daß die Kopplungskonstante A_i klein im Vergleich zur Relaxationskonstanten $1/\tau_{e1}$ ist (Gleichung 1).

$$A_i \ll 1/\tau_{e1} \quad (1)$$

(τ_{e1} = Elektronen-Relaxationszeit; A_i in sec^{-1})

Unter diesen Bedingungen erscheint ein koalesziertes NMR-Signal im Schwerpunkt des hypothetischen Dubletts. Dieses Singulett ist daher um einen bestimmten Betrag ΔH_i gegenüber der Absorption ohne Elektron-Proton-Kopplung (einer diamagnetischen Verbindung entsprechend) verschoben (s. 22f). Der Abstand ΔH_i zwischen Schwerpunkt und Mitte des hypothetischen Dubletts ist die paramagnetisch induzierte Verschiebung. Bei positiver Kopplungskonstante A_i erfolgt Verschiebung zu geringerer Feldstärke; ΔH_i ist dann also negativ.

Die schnelle Elektronen-Relaxation als Bedingung für die Beobachtung eines NMR-Spektrums führt andererseits zum Verschwinden der ESR-Absorption, sodaß ESR und NMR an einer Verbindung unter gleichen Bedingungen gewöhnlich nicht zu erhalten sind (22e).

Die quantitative Berechnung von ΔH_i ^{5b)} geht von der Energie der Zeeman-Niveaus des Systems Proton/Elektron aus, wozu drei Terme beitragen (Gleichung 2).

$$E_{\text{Zeeman}} = \bar{g}\beta \langle S_z \rangle H_0 - g_N \beta_N I_z H_0 + A_i \langle S_z \rangle I_z \quad (2)$$

Hier bedeuten $\bar{g}$ den effektiven elektronischen Landéfaktor, β das Bohr'sche Magneton und β_N das Kern-Magneton, $\langle S_z \rangle$ den Durchschnittswert der Elektronenspin-Komponente S_z in Feldrichtung, g_N den Landéfaktor für Wasserstoff, A_i die Elektron-Proton-Kopplungskonstante und H_0 das äußere Magnetfeld (Richtung in der z-Achse).

Der erste Term in Gleichung (2) gibt die Zeeman-Energie des Elektrons, der zweite die des Protons und der dritte die Wechselwirkungs-Energie beider Teilchen an.

Beim NMR-Experiment sind nur Übergänge erlaubt, bei denen sich $\langle S_z \rangle$ nicht ändert. Der erste Term in Gleichung (2) hat deshalb keinen Einfluß auf die NMR-Absorption. Die NMR-Niveaus werden daher auch durch Gleichung (3) ausreichend beschrieben. Die Kopplungskonstante a_i ist nun in gauss statt in erg (wie in Gleichung 2) angegeben.

$$E_{\text{Zeeman}}^{\text{NMR}} = -g_N \beta_N I_z H_0 + \bar{g} \beta a_i \langle S_z \rangle I_z \quad (3)$$

Aus der qualitativen Diskussion der paramagnetisch induzierten Verschiebung wissen wir, daß die Proton-Elektron-Wechselwirkung eine Zusatzverschiebung zur Resonanzfeldstärke erzeugt, die in Gleichung (3) quantitativ enthalten ist. Denselben Sachverhalt kann man aber auch durch Gleichung (4) ausdrücken:

$$E_{\text{Zeeman}}^{\text{NMR}} = -g_N \beta_N I_z H_0 + g_N \beta_N I_z \Delta H_i \quad (4)$$

Da die paramagnetisch induzierte Verschiebung ΔH_i ebenso wie $\langle S_z \rangle$ noch vom äußeren Feld abhängig ist, dividiert man nach Kombination der Gleichungen (3) und (4) durch H_0 und erhält Gleichung (5).

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = +a_i \frac{\bar{g}\beta}{g_N \beta_N} \frac{\langle S_z \rangle}{H_0} \quad (5)$$

Die makroskopische magnetische Polarisation M_O ist einerseits gleich dem Produkt aus paramagnetischer Molsuszeptibilität χ_{mol} und äußerem Magnetfeld H_O und ergibt sich andererseits als Summe aller durchschnittlichen molekularen Dipolkomponenten in Feldrichtung, wie Gleichung (6) mit der Loschmidt'schen Zahl N_L zeigt.

$$M_O = \chi_{mol} H_O = -N_L \bar{g} \beta \langle S_z \rangle \quad (6)$$

Nach Langevin gilt für χ_{mol} Gleichung (7)

$$\chi_{mol} = \frac{N_L}{3kT} \mu_{eff}^2 \quad (7)$$

und für μ_{eff} , das effektive magnetische Moment, Gleichung (8).

$$\mu_{eff} = \bar{g} \beta \sqrt{S(S+1)} \quad (8)$$

Die in anderen Ableitungen ^{6a,51)} übliche Einführung der Boltzmann-Verteilung mit Hochtemperaturnäherung wird hier durch Gleichung (6) und (7) berücksichtigt.

Kombiniert man die Gleichungen (6) bis (8) und setzt das für H_O erhaltene Ergebnis aus Gleichung (5) ein, so ergibt sich die Bloembergen-McConnell-Gleichung (9). ^{7a,52,53)}

$$\frac{\Delta H_i}{H_O} = -a_i \frac{\bar{g}^2 \beta^2 S(S+1)}{g_N \beta_N 3kT} \quad (9)$$

Sie gilt für Komplexe mit paramagnetischem Grundzustand, die das Curie-Gesetz befolgen.

Die Kopplungskonstante a_i in gauss und die Spindichte g_i^H am Proton hängen über Gleichung (10) zusammen. ^{54,55)}

$$a_i = \frac{a_H}{2S} g_i^H = \frac{506,82}{2S} g_i^H \quad [\text{gauss}] \quad (10)$$

g_i^H wird von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im 1s-Orbital des Wasserstoffs i determiniert. Die Kopplungskonstante a_H im freien Wasserstoffatom ($g_{1s}=1$) beträgt 506,82 gauss. Dieses Orbital besitzt im Kern einen von Null verschiedenen Betrag und ermöglicht deshalb einen "Kontakt" zwischen Elektron und Kern (Proton), welcher der daraus hervorge-

henden Verschiebung den Namen gegeben hat.

Auch negative Spindichten, die auf Elektronen-Korrelationseffekten in Mehrelektronensystemen beruhen, können aus den Kontaktverschiebungen entnommen werden.

Die reduzierte Verschiebung

Die Gültigkeit des Curie-Gesetzes für die Kontaktverschiebungen wird am bequemsten durch die Definition einer auf Raumtemperatur ($25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$) reduzierten Verschiebung δ_i überwacht. Die $1/T$ -

$$\delta_i = \frac{\Delta H_i}{H_0} \cdot \frac{T}{298} \quad (11)$$

Temperaturabhängigkeit nach Gleichung (9) soll durch diese Definition (Gleichung 11) eliminiert werden und im Diagramm δ_i gegen T als horizontaler Kurvenverlauf zu erkennen sein, wenn das Curie-Gesetz befolgt wird und die Spindichte ρ_i^H selbst temperaturkonstant ist. Bei Gültigkeit der Gleichungen (9) und (10) wird die Abhängigkeit der reduzierten Verschiebungen δ_i von der Spindichte ρ_i^H durch Gleichung (12) beschrieben. Den Proportio-

$$\delta_i = -60 \cdot 400 \rho_i^H \quad [\text{ppm}] \quad (12)$$

nalitätsfaktor für ρ_i^H errechnete man mit den bekannten Werten der Naturkonstanten und dem nach Gleichung (8) experimentell bestimmten effektiven Landéfaktor $\bar{g}=2,20$.

4.2 Die isotrope Pseudo-Kontaktverschiebung ⁵⁶⁾

Ein paramagnetisches Molekül enthält ungepaarte Elektronen, die ein Magnetfeld induzieren. Dieses "paramagnetische Zusatzfeld" kann, falls der g-Tensor anisotrop ist, eine über den Raum wirkende Störung von H_0 hervorrufen. Für ein Proton an einem bestimmten Ort im Molekül bedeutet dies eine Verschiebung der NMR-Resonanzfrequenz verglichen mit der entsprechenden diamagnetischen Referenzverbindung. Die dipolare oder Pseudo-Kontaktverschiebung kommt ohne "Kontakt" von Elektron und Proton zustande. Die Pseudo-Kontaktverschiebung wird im einfachsten Fall bei D_{2d} -Symmetrie von Gleichung (13) erfaßt.

$$\left(\frac{\Delta H_i}{H_0} \right)_Y = \text{const.} \cdot \frac{1-3\cos^2 \Omega_i}{R_i^3} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

(R_i =Ortsvektor vom Zentralatom zum Proton i , Ω_i =Winkel zwischen R_i und der magnetischen Hauptachse).

Es lassen sich auch Fälle mit komplizierterer Temperaturabhängigkeit als die dem Curie-Gesetz entsprechende der Gleichung (13) theoretisch vorhersagen⁵⁷⁾ und experimentell nachweisen.⁵⁸⁾

Da die Pseudo-Kontaktverschiebung nicht auf unpaare Spindichte am Proton zurückgeht, verfälschen etwaige dipolare Anteile an der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung das Ergebnis von Spindichteberechnungen aus solchen Verschiebungen. Eine quantitative Trennung in dipolaren und Kontakt-Anteil ist prinzipiell möglich, erfordert aber die schwierige Messung der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität eines Einkristalls bekannter Struktur.⁵⁹⁾

Die paramagnetisch induzierten Verschiebungen in Nickelkomplexen werden häufig nur der Kontaktverschiebung zugeschlagen, wobei man also die Pseudo-Kontaktverschiebung vernachlässigt. Neuere experimentelle Ergebnisse lassen aber eine allgemeine Gültigkeit dieser Annahme zweifelhaft erscheinen.⁶⁰⁻⁶⁴⁾ Trotzdem bietet sie sich in vielen Fällen als gute Näherung an.⁶⁵⁾ Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit Nickelkomplexe ausgewählt.

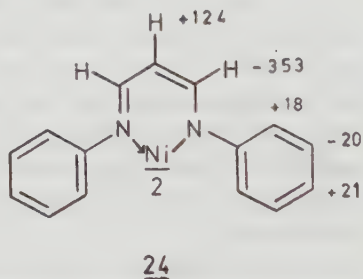
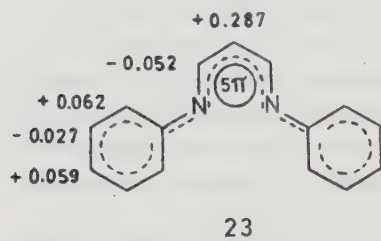
Nahezu reine Pseudo-Kontaktwechselwirkung findet man in manchen Lanthanidenkomplexen, die als "Shift-Reagentien" verwendet werden.⁶⁶⁾

4.3 Problematik der isotropen Kontaktverschiebungen

Neben der im Einzelfall oft ungewissen Verteilung der isotropen paramagnetisch induzierten Verschiebung auf Kontakt- und Pseudo-Kontaktanteile birgt der ungeklärte Mechanismus der Spindichte-Übertragung die Gefahr einer unzulässigen Korrelation von experimentellen mit theoretischen Spindichten.

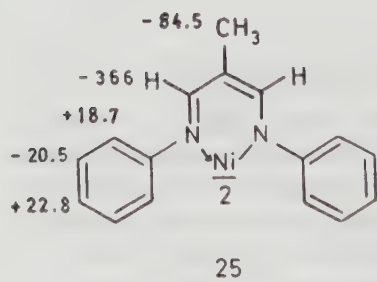
Unpaare Spindichte im Liganden kann entweder auf einer Übertragung positiver ("spin-up") Spindichte vom zentralen Metallatom in das niedrigste unbesetzte π -Molekülorbital (LUMO) beruhen,

oder umgekehrt wird dem Zentralatom zur Schalenauffüllung aus dem höchsten besetzten π -MO (HOMO) "spin-down"-Dichte (Pauli-Prinzip !) zugeführt. Die verbleibende unpaare Spindichte im HOMO ist dann ebenfalls positiv. Dieses Bild der Spinübertragung fordert dazu heraus, statt der Spindichten der Komplexe die durch das entsprechende π -Radikal des Liganden angenäherten mit einer der üblichen MO-Methoden zu berechnen. Das Ergebnis einer Spindichte-Berechnung (Hückel-McLachlan) auf dieser Basis für 3a ist in 23 dargestellt.^{49,67} Positive Spindichte erscheint



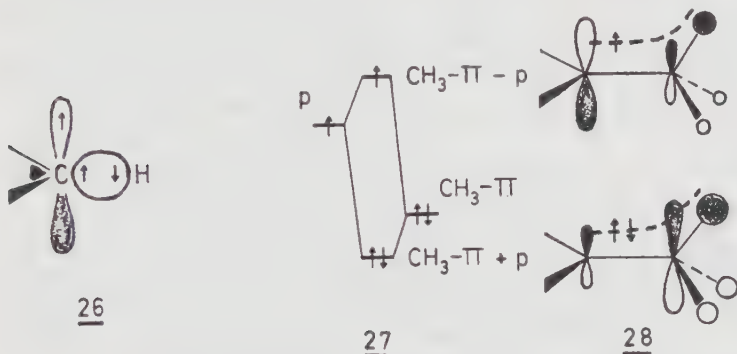
hiernach überall dort, wo in der konventionellen Resonanzschreibweise ein Radikalelektron auftreten würde.

Um die Beziehung zwischen berechneten π -Spindichten am Kohlenstoff und aus den Kontaktverschiebungen ableitbaren Spindichten am Wasserstoff ρ_i^H herzustellen, betrachten wir das sp^2 -hybridisierte CH-Fragment 26. Das ungepaarte Elektron im $2p$ -Orbital des



Kohlenstoffs polarisiert die CH-Bindung so, daß auf dem Proton negative Spindichte erscheint⁶⁸⁻⁷¹ (Hund'sche Regel). Nach Gleichung (12) verursacht negative Spindichte ρ_i^H Hochfeldverschiebung. Positive π -Spindichte auf einem Kohlenstoff erzeugt also eine Verschiebung gleichen Vorzeichens des direkt gebundenen Wasserstoffs. Diesen Mechanismus, der in σ -Orbitalen Spindichte induziert, nennt man π - σ -Spinpolarisation.

In 28 ist die Spinübertragung von einem Kohlenstoff-2p-Orbital auf ein C-CH₃-Fragment dargestellt. Von den zwei Methyl-Gruppen-orbitalen ⁷²⁾ mit π -Charakter verfügt nur eines über geeignete Symmetrie zur Wechselwirkung mit dem 2p-Orbital des sp²-Kohlenstoffs. Jorgensen und Salem ⁷²⁾ haben diese Verhältnisse am Äthyl-Radikal illustriert. Die beiden Elektronen des Methyl- π -Orbitals werden durch bindendes Einmischen des halbbesetzten 2p-Orbitals etwas stabilisiert (s. 27 CH₃- π + p). Die zweite Möglichkeit (CH₃- π - p) mit der zwischen den beiden Kohlenstoffato-



men antibindenden Kombination dieser Basisorbitale verleiht dem vormaligen 2p-Orbital geringen Methylcharakter; hier wird nur ein Elektron angehoben (s. 27). Dieses halbbesetzte, neue MO erinnert hinsichtlich Knoteneigenschaften und Gestalt ein wenig an das nichtbindende Ψ_2 -Orbital des Allyl-Radikals. Das ungepaarte Elektron dehnt sich also auf die Wasserstoffe der Methylgruppe aus, wie in 28 angedeutet. Mit diesem Spinübertragungs-Mechanismus, Hyperkonjugation ^{70,73-76)} genannt, wird Spindichte ohne Vorzeichenwechsel vom 2p-Orbital des Kohlenstoffs auf den Wasserstoff der CH-Bindung übertragen; d.h. die Kontaktverschiebung der Methylgruppe muß wegen der Delokalisierung positiver Spindichte zum Wasserstoff negativ sein (Gleichung 12). Durch Vergleich von 23 und 24, sowie 23, 24 und 25 sieht man diese theoretischen Vorhersagen des Vorzeichens der Verschiebungen experimentell bestätigt.

Die Vorzeichen der Verschiebungen von 24 werden durch die Spin-delokalisierung im HOMO (23) - nicht aber im LUMO - korrekt wiedergegeben, die Beträge aber nicht. Besonders die extreme Tieffeldverschiebung der "Aldehyd"-Protonen und die auffallend große

negative Verschiebung der aromatischen m-Wasserstoffe in 24 sind mit einer reinen π -Delokalisierung unvereinbar. McGarvey^{57c)} hat in einer detaillierten Analyse abgeleitet, daß außer dem HOMO auch tiefer liegende, besetzte Liganden-Orbitale geeigneter Symmetrie zur Spindichte-Übertragung auf das zentrale Nickelatom befähigt sind. Die experimentellen Spindichten stellen das gewichtete Mittel der einzelnen Orbital-Spindichten dar und sind somit unbrauchbar zu einem quantitativen Vergleich mit berechneten HOMO-Spindichten. Allerdings wird die Spinübertragung aus dem HOMO bevorzugt, wenn dieses eine gerade Zahl von Knoten aufweist. Die experimentellen ähneln dann den HOMO-Spindichten.^{57c)} Für Komplexe mit Liganden-HOMOs diesen Typs ist die hinreichende quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Daten anscheinend erfüllt.^{7b,c,44)} Die Möglichkeit, Spindichte auch über das σ -Bindungssystem zu übertragen, stellt eine weitere Komplikation dar, die im π -HOMO-Modell unberücksichtigt bleibt. Diese Fortleitung im σ -Gerüst reicht erstaunlich weit, wie Messungen an gesättigten Liganden zeigen, bei denen allerdings der Einfluß von Pseudo-Kontaktverschiebungen nicht geklärt ist.^{61,77)} Roberts und Dodrell⁷⁸⁾ vermuten σ -Delokalisierung sogar bei 1 aufgrund von ¹³C-Kontaktverschiebungen. Neben dem ungeklärten Spinübertragungs-Mechanismus als schwerwiegendem Mangel besitzen die NMR-Verschiebungen der Nickelkomplexe gegenüber der konkurrierenden ESR-Spektroskopie zur Aufklärung der Elektronenverteilung auch eine Reihe von Vorzügen:

1. Freie Radikale sind oft instabil und von ungesicherter Struktur. Die Nickelkomplexe 3 sind stabil und auf eindeutigen Weg dargestellt.
2. Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren sind im Vergleich zu ESR-Spektren unkompliziert. Dies erlaubt innerhalb relativ kurzer Zeit eine große Zahl von Messungen, die zur Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen nötig sind.
3. Das Vorzeichen der Spindichte geht aus den ESR-Spektren im allgemeinen nicht hervor, während NMR Vorzeichen und Betrag liefert. Nach Gleichung (12) wird Hochfeldverschiebung von negativer Spindichte am betreffenden Proton verursacht.
4. Aus Gleichung (12) entnimmt man ferner die extreme Empfindlichkeit der NMR-Methode. Das Auflösungsvermögen der ESR-Spek-

troskopie endet im günstigsten Fall bei 0.05 gauss; das entspricht einer Verschiebung von 11.9ppm. NMR registriert noch die winzige Spindichte 1/100 000 auf einem Proton (Gleichung 12 ; Verschiebung -0.6ppm). Man erwartet davon die Entdeckung sehr weitreichender, schwacher Einflüsse des Elektronen-Paramagnetismus auf das Bindungssystem.

5. Aus den experimentellen und berechneten Spindichten von 3 kann abgeschätzt werden, daß sich auf jedem Liganden nur ca. 4% der beiden ungepaarten Elektronen des Nickels befinden.^{44,67)} Diese minimale elektronische Störung reicht zur NMR-Untersuchung des Bindungssystems im Liganden aus. In einem Radikal ist dagegen das Bindungssystem der Muttersubstanz durch ein ganzes Elektron so stark gestört, daß die Ladungsänderung bei Delokalisierung an bestimmten Orten bedeutend sein kann und berücksichtigt werden muß.⁷⁵⁾ Auf dem Nickel bleiben ca. 92% der Elektronen. Dieses "Spinreservoir" gleicht Spindichte-Schwankungen durch strukturelle oder geometrische Veränderungen aus, so daß ein bestimmter Ort weitgehend konstante Spindichte behält. Später wird am Benzyl-Radikal demonstriert, daß Radikale im allgemeinen ein solches Spinreservoir nicht besitzen.

Den Interpretationen in dieser Arbeit liegen Annahmen zugrunde, deren wichtigste in drei Hypothesen formuliert werden.

1. Die Wechselwirkung zwischen Nickel und Ligand soll bei allen untersuchten Komplexen 3 möglichst unverändert bleiben. Definierte Veränderungen des Liganden dürfen diese Wechselwirkung nur so wenig stören, daß die Störung durch das Spinreservoir auf dem Nickel kompensiert werden kann.

Hypothese 1: Veränderungen an der Peripherie der Komplexe 3 beeinflussen die Ligand-Metall-Wechselwirkung nicht. Dies kann durch Messung der Spindichten im unveränderten Bereich experimentell überprüft werden und trifft für 3 weitgehend zu.

2. Das magnetische Verhalten der Komplexe muß laufend kontrolliert werden, damit erkennbar ist, ob Änderungen der reduzierten Verschiebungen von einem veränderlichen magnetischen Moment herrühren, oder ob andere Einflüsse dafür verantwortlich sind. Die Messung des magnetischen Moments kann man sich spa-

ren, wenn ein Referenzsignal existiert, das in jeder Verbindung unabhängig von der Temperatur dieselbe reduzierte Verschiebung aufweist. Eine Störung im paramagnetischen Verhalten, das mit einer Abweichung vom Curie-Gesetz verbunden ist, würde nach Gleichung (8) μ_{eff} ändern und damit wäre, da Gleichung (8) in Gleichung (11) aufgeht, auch eine Schwankung der reduzierten Verschiebung verbunden.

Hypothese 2: Das magnetisch normale Verhalten der Nickelkomplexe 3 erkennt man an der temperaturkonstanten reduzierten Verschiebung der m-Wasserstoffe der Anilinogruppen.

Die m-Verschiebung hat den weiteren Vorzug, daß sie, im Gegensatz zu μ_{eff} , bei beginnender Zersetzung oder geringer Löslichkeit noch korrekt gemessen werden kann.

3. Findet man in einer Verbindung 3, daß die Hauptmenge der Resonanzen keine Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen zeigt, so ist die Ursache der anomalen Temperaturabhängigkeit der übrigen Signale nicht in einer Störung des magnetischen Verhaltens zu suchen. Nach Gleichung (12) muß in diesem Fall die Spindichte auf dem betreffenden Proton selbst temperaturabhängig sein. Da auch andere ^{7b,79)} außer den eben erörterten Ursachen (vergleiche dazu auch Kapitel 5) für dieses Phänomen nicht in Betracht kommen, postuliert

Hypothese 3: Anomale Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen ist konformationsbedingt.

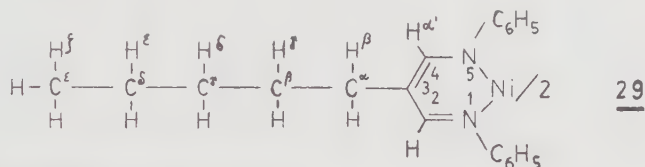
Mit dieser Hypothese gewinnt man ein neues Werkzeug zur Konformationsanalyse. Die anomale Temperaturabhängigkeit läßt sich auf dieser Grundlage ebenfalls verstehen.

In den folgenden Kapiteln werden die Gruppen mit anomaler Temperaturabhängigkeit vorgestellt. Dieses Phänomen wird ausgehend von den drei Hypothesen analysiert.

5. Über die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen

5.1 Nomenklatur

Einer aus der ESR-Spektroskopie geläufigen Nomenklatur folgend bezeichnet man die Positionen einer Kette von Atomen, die von einem sp^2 -Kohlenstoffatom ausgeht, mit griechischen Buchstaben. α -Atome sind durch eine, β -Atome durch zwei Bindungen usw. vom sp^2 -Zentrum getrennt. Formelbild 29 erläutert die Bezeichnung am n-Pentyl-Substituenten von 3j. α -Wasserstoffatome befinden sich an C^3 der unsubstituierten Chelate 3a-d.



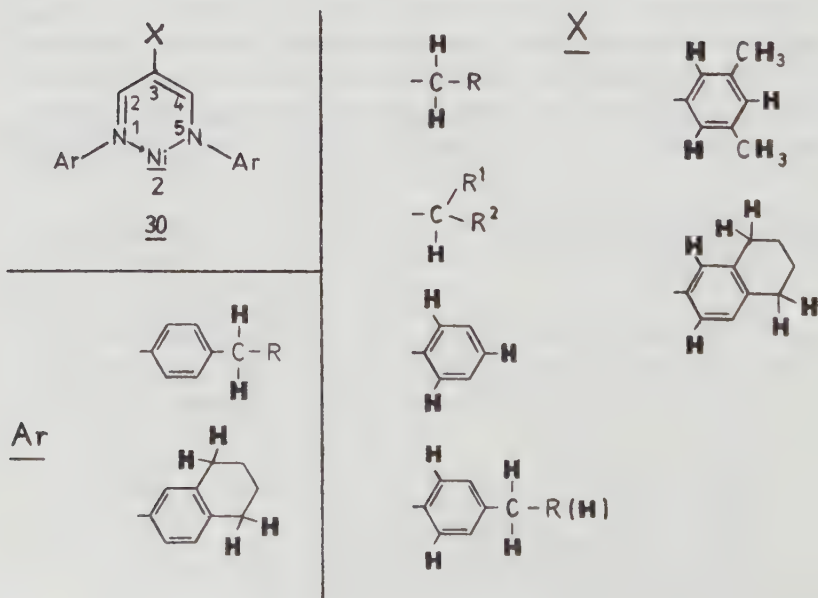
5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die große Mehrheit der reduzierten Verschiebungen ist nicht temperaturabhängig, wie aus den Abbildungen 1 bis 9, 12 bis 30 und 35 bis 43 zu ersehen ist. Dieses "normale" Verhalten entspricht der Erwartung, wenn Gleichung (11) gilt und wenn außerdem die Spindichten S_i^H nicht von der Temperatur abhängen. Es erscheint somit gesichert, daß Nickelkomplexe 3 der substituierten Malondialdehyd-Dianile das Curie-Gesetz erfüllen. An einigen reprä-

Tabelle 3. Effektive magnetische Momente μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur

Komplex	μ_{eff} B.M.	Abweichung		Meßtemperatur [°C]	
		+	-	von	bis
<u>3h</u>	3.19	0.06	0.09	-67	+130
<u>3t</u>	3.18	0.07	0.05	-67	+69
<u>3aa</u>	3.11			+111.5	+130
<u>3ee</u>	3.23	0.05	0.05	+27	+130
<u>3jj</u>	3.10	0.05	0.10	-23	+130
<u>3ll</u>	3.20	0.03	0.05	-19	+130
<u>3ss</u>	3.04	0.05	0.05	+27	+81

sentativen Vertretern wurde zur Kontrolle das effektive magnetische Moment μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Aus den Beispielen der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß μ_{eff} innerhalb der Fehlergrenzen um den Mittelwert $3,15 \pm 0,2$ B.M. aller von uns gemessenen Momente schwankt. Nach Hypothese 2 wird aus den konstanten reduzierten Verschiebungen der m-Wasserstoffe im Anilinoest bei Temperatur- und Substituenten-Variation gefolgert, daß die Wechselwirkung zwischen Nickel und Ligand bei allen Komplexen und Temperaturen gleich bleibt. Temperaturabhängige reduzierte Verschiebungen, also anomales Verhalten, zeigen $\beta\text{-CH}_2\text{-}$ und $\beta\text{-CH}$ -Gruppen, die an C^3 des Chelat-rings gebunden sind. Die Methylgruppe in der gleichen Position verhält sich dagegen normal (s. Abb. 1). An den o- und p-Wasserstoffen einer 3-Phenylgruppe beobachtet man ebenfalls anomale Temperaturabhängigkeit von ν_i . Auch Methyl- und β -Methylengruppen in m- und p-Stellung des 3-Phenyls oder m- und p- β -Methylengruppen im 1,5-Aryl verhalten sich anomal. Die Positionen mit anomaler Temperaturabhängigkeit sind in 30 durch Fettdruck hervorgehoben.



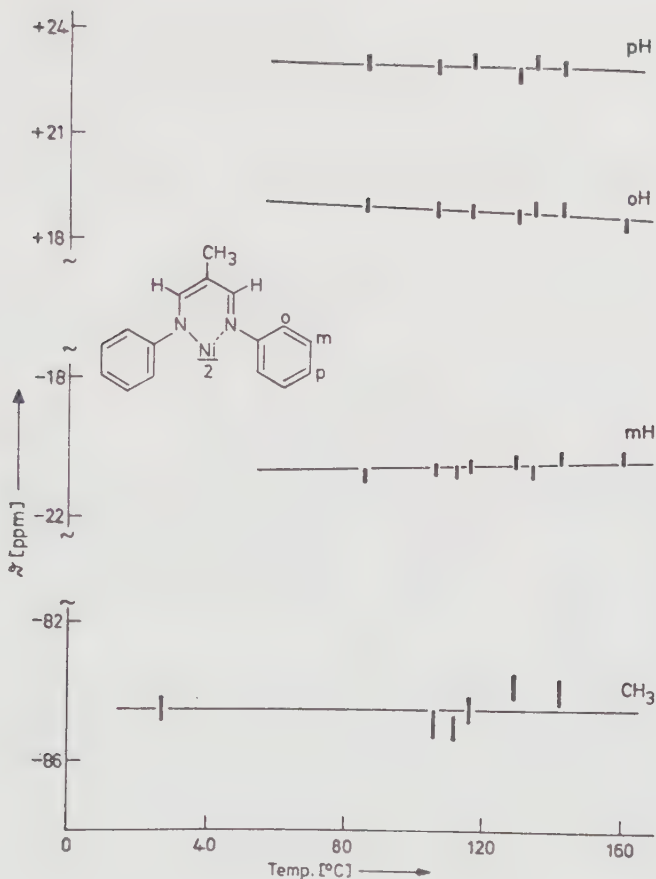


Abb. 1. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3f in Abhängigkeit von der Temperatur

Diese anomale Temperaturabhängigkeit wird in den folgenden Kapiteln noch im einzelnen diskutiert; hier seien zunächst nur die allgemeinen Gesichtspunkte besprochen.

Temperaturabhängige chemische Gleichgewichte wie bei 1^{7b)} und andere strukturelle Änderungen in Lösung⁷⁹⁾ haben starke Abweichungen vom Curie-Gesetz zur Folge. Sie kommen nach den vorliegenden Daten als Ursache für das anomale Verhalten einzelner

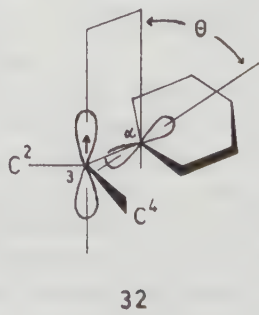
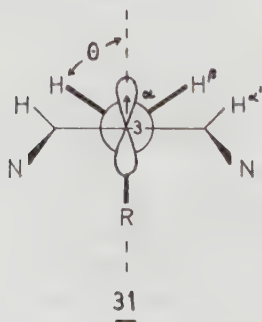
Signale nicht in Frage, da die übrigen Verschiebungen in 3 dem Curie-Gesetz gehorchen. Temperaturabhängige magnetische Anisotropie mit Abweichung vom Curie-Verhalten ⁸⁰⁾ scheidet aus demselben Grund aus. Für tetraedrisches Nickel sind überdies Beiträge der Pseudo-Kontaktverschiebung wahrscheinlich nur klein. ⁶³⁾ Dies wird später noch im Kapitel 12 für die Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexe 3 bestätigt.

5.3 Erklärung der anomalen Temperaturabhängigkeit

Aus 30 entnimmt man, daß anomale Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen δ_1 vorwiegend bei zwei verschiedenen Typen von Substituenten vorkommt.

1. In den 3-Alkyl-Substituenten verhalten sich alle β -Wasserstoffe mit Ausnahme des 3-Methyls anomal.
2. Die reduzierten Verschiebungen des aromatisch gebundenen Wasserstoffs in der 2- und 4-Stellung der 3-Phenylgruppe sind ebenfalls temperaturabhängig. (Der α -Wasserstoff an C^3 in 3c und 3d ist dagegen praktisch temperaturkonstant; vergl. Experimenteller Teil).

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die anomale Temperaturabhängigkeit mit der räumlichen Stellung der β -CH-Bindung oder des konjugierten Phenyls relativ zum spintragenden $2p_z$ -Orbital an C^3 des Chelattrings zusammenhängt. Die Effizienz der Spindichte-Übertragung wird nämlich von den Überlappungsmöglichkeiten der beteiligten Orbitale beherrscht. Der Diederwinkel θ zwischen der CH-Bindung und der Achse des spintragenden $2p_z$ -Orbitals an C^3 (s. 31) sollte den Betrag der übergehenden Spindichte im Sinne



einer $\cos^2$ -Abhängigkeit steuern. Ganz analog wird die Spindichte-Übertragung in den 3-Phenylring beeinflusst. In diesem Fall ist θ der Diederwinkel zwischen dem $2p_z$ -Orbital an C^3 und dem $2p_z$ -Orbital des α -Kohlenstoffs im 3-Phenyl (s. 32), also gleich dem Interplanarwinkel zwischen Phenyl- und Chelatring.

In der ESR-Spektroskopie ist dieses $\cos^2$ -Gesetz für Spindichte-Übertragungen durch Hyperkonjugation experimentell gesichert und theoretisch begründet worden. ^{75,81-83)}

Die thermisch angeregte Rotation oder Torsion eines Substituenten um die C^3C^α -Achse moduliert die $\cos^2$ -Abhängigkeit der Spindichte-Übertragung durch Konjugation oder Hyperkonjugation. Die Spindichten auf den davon betroffenen Protonen sind daher temperaturabhängig, sodaß man nach Gleichung (12) temperaturabhängige reduzierte Verschiebungen erwartet. Die Amplitude der Torsion und die Frequenz der Rotation nehmen mit der Temperatur zu. Wie noch zu zeigen ist, verbessert sich für die β -CH-Bindung die Überlappungsmöglichkeit mit dem $2p_z$ -Orbital an C^3 ; d.h. mit steigender Temperatur gelangt mehr Spindichte in die β -CH-Bindung und der Betrag der reduzierten Verschiebung nimmt daher mit der Temperatur zu (s. Abb. 2 bis 9 und 12 bis 16). Die Anregung der Rotation oder Torsion hat für die 3-Phenylgruppe eine mit der Temperatur steigende Abweichung von der Koplanarität zur Folge. Die Effizienz der Spindichte-Übertragung vom $2p_z$ -Orbital an C^3 in die Phenylgruppe wird dadurch gemindert und die reduzierten Verschiebungen der Phenylwasserstoffe nehmen bei Temperaturerhöhung ab (s. Abb. 17 bis 30).

Die gemessene reduzierte Verschiebung δ der anomalen Verhalten zeigenden Signale setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen [Gleichung (14)]: dem winkelabhängigen Anteil δ_2 , der von der Wechselwirkung der CH-Bindung (oder des α - $2p_z$ -Orbitals) mit dem π -System des Chelatrings herrührt, und dem winkelunabhängigen Anteil δ_0 .

$$\delta = \delta_0 + \delta_2 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (14)$$

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ bedeutet den über sämtliche thermisch erreichbaren Diederwinkel θ gemittelten Erwartungswert. Zur Berechnung dieses Wertes muß man die potentielle Energie der Torsion oder Rotation um den Gleichgewichtswinkel θ_0 im Energieminimum kennen. Ohne

Kenntnis der wirklichen Potentialkurve nimmt man üblicherweise⁸⁴⁾ ein klassisches $\sin^2$ -Potential (Gleichung 15) mit einer Rotationsbarriere V_2 als einfachste Möglichkeit einer zweigipfligen Energiekurve an.

$$V(\theta) = V_2 \sin^2 A \cdot (\theta - \theta_0) \quad (15)$$

(A ist ein Faktor, der Maximum und Minimum der $\sin^2$ -Kurve den experimentellen Werten anpaßt).

Den Erwartungswert $\langle \cos^2 \theta \rangle$ berechnet man nach Gleichung (16).

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \cdot e^{-\frac{V(\theta)}{RT}} d\theta}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{V(\theta)}{RT}} d\theta} \quad (16)$$

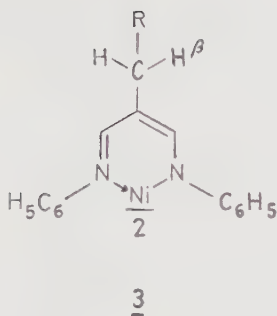
Die klassische Näherung führt hier zum selben Ergebnis wie die quantenmechanische Rechnung, wenn das reduzierte Trägheitsmoment der betrachteten Rotation nicht außergewöhnlich gering ist.⁸⁵⁻⁸⁹⁾

Bei geeigneter Wahl der vier Parameter J_0 , J_2 , V_2 und θ_0 in Gleichung (14) und (15) müßten sich die experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeiten durch Gleichung (14) reproduzieren lassen. Die Auswahlkriterien der benötigten Parameter und eine detaillierte Diskussion sollen für jede der Gruppen mit anomalem Verhalten in einem eigenen Kapitel gegeben werden.

Die oben entwickelte Modellvorstellung der Spindichte-Übertragung macht die reduzierten Verschiebungen über die aus den Gleichungen (14) und (15) ermittelten Diederwinkel zu einem empfindlichen Instrument der Konformationsanalyse.

6. Spinübertragung auf rotierende primäre Alkylgruppen

Sämtliche reduzierten β -Verschiebungen der primären Alkyl-Substituenten mit Ausnahme der Methylgruppe zeigen "anomale" Temperaturabhängigkeit (s. 31 und Abb. 1 bis 9). Die reduzierten Verschiebungen der übrigen Wasserstoffe bleiben über den untersuchten Temperaturbereich praktisch konstant. Zusammen mit der (unabhängig vom Substituenten) stets gleichen Verschiebung der m-Wasserstoffe im Anilinoest spricht dies für magnetisch normales Verhalten der Komplexe 3f-o.



	R-CH ₂	R-CH ₂
<u>3f</u>	CH ₃	<u>3m</u> CH ₂ -C ₆ H ₃ (mCH ₃) ₂
g	C ₂ H ₅	n CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅
h	nC ₃ H ₇	
j	nC ₅ H ₁₁	o CH ₂ -CH ₂ -
k	CH ₂ -C ₆ H ₅	
l	CH ₂ -C ₆ H ₄ pCH ₃	

6.1 Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit der β -Wasserstoffatome in primären Alkylgruppen

Die experimentellen, temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen der Komplexe 3f-o eignen sich als Testfälle für das im vorigen Kapitel entwickelte Modell der Spindichte-Übertragung. Das Programm SHIFT 2 ⁹⁰⁾ kombiniert die Gleichungen (14) bis (16) zur Berechnung reduzierter Verschiebungen δ_β und zeichnet die Resultate als Funktion der Temperatur. In Gleichung (15) beträgt der Anpassungsfaktor A=1, weil die primäre Alkylgruppe bei einer vollen Rotation ein zweigipfliges Potential (wie $\sin^2$) durchläuft. Das Energiemaximum wird beim Durchgang des β -Kohlenstoffatoms durch die Chelatringebene erreicht. θ ist der in 31 definierte Diederwinkel.

Die empirischen Parameter in Tabelle 4 reproduzieren zusammen mit $\delta_2 = -200 \pm 20 \text{ ppm}$ und $\theta_0 = 60^\circ \pm 2$ die gemessenen β -Verschiebungen am besten. Die angegebenen Schwankungsbreiten drücken keine statistischen Fehler aus, sondern geben an, innerhalb welcher Grenzen ein Parameter verändert werden darf, damit Abweichungen von den experimentellen Werten durch geeignete Variation aller anderen Parameter noch vermieden werden können. Bei einer Abweichung über diese Grenzen hinaus gelingt eine Reproduktion der anomalen Temperaturabhängigkeit nicht mehr.

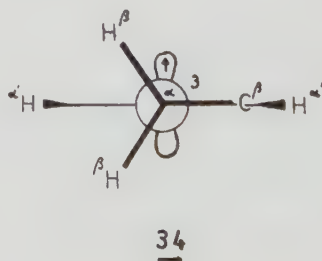
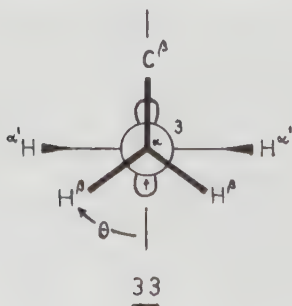
Ein Blick auf die Abb. 2 bis 9, worin die dick ausgezogenen Kurven mit den Werten der Tabelle 4 erhalten wurden, lehrt, daß die Berechnung von δ_β durchweg gut gelungen ist. Eine Erhöhung der Barriere führt erwartungsgemäß (nach Gleichung 14 und 16) zu

Tabelle 4. Rotationsbarrieren V_2 und winkelunabhängige Verschiebungsanteile δ_0 der Komplexe 3f-o

Komplex	Substituent am Chelatring	δ_0 [ppm]	V_2 [Kcal/Mol]
<u>3f</u>	$-\text{CH}_3$	15.5	0
<u>3g</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	17 ± 3	2.5 ± 0.3
<u>3h</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14.5 ± 4	3.7 ± 0.5
<u>3i</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14.5 ± 2	3.5 ± 0.3
<u>3j</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14.5 ± 2	3.5 ± 0.3
<u>3k</u>	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	13.5 ± 2	3.2 ± 0.3
<u>3l</u>	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCH}_3$	13 ± 2	3.5 ± 0.4
<u>3m</u>	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{mCH}_3)_2$	12 ± 3	3.2 ± 0.3
<u>3n</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	20 ± 2	3.2 ± 0.3
<u>3o</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$	18 ± 3	4.0 ± 0.3

einer positiveren Verschiebung, wie aus dem Vergleich von 3g mit 3h ersichtlich ist (s. Abbildungen 2 und 3).

Die wirklichen Rotationsschwellen V_2 können von den in der Tabelle 4 aufgeführten beträchtlich abweichen, da bei der Anpassung der $\sin^2$ -Potentialkurve an die Meßdaten die stark populierten unteren Torsionsniveaus bevorzugt berücksichtigt werden.⁹¹⁾ Die Genauigkeit der berechneten Barrieren wird daher bestenfalls auf $\pm 0.5 \text{ Kcal/Mol}$ geschätzt. Die berechnete Minimums-Konformation ist in 33 und die des Maximums in 34 dargestellt.



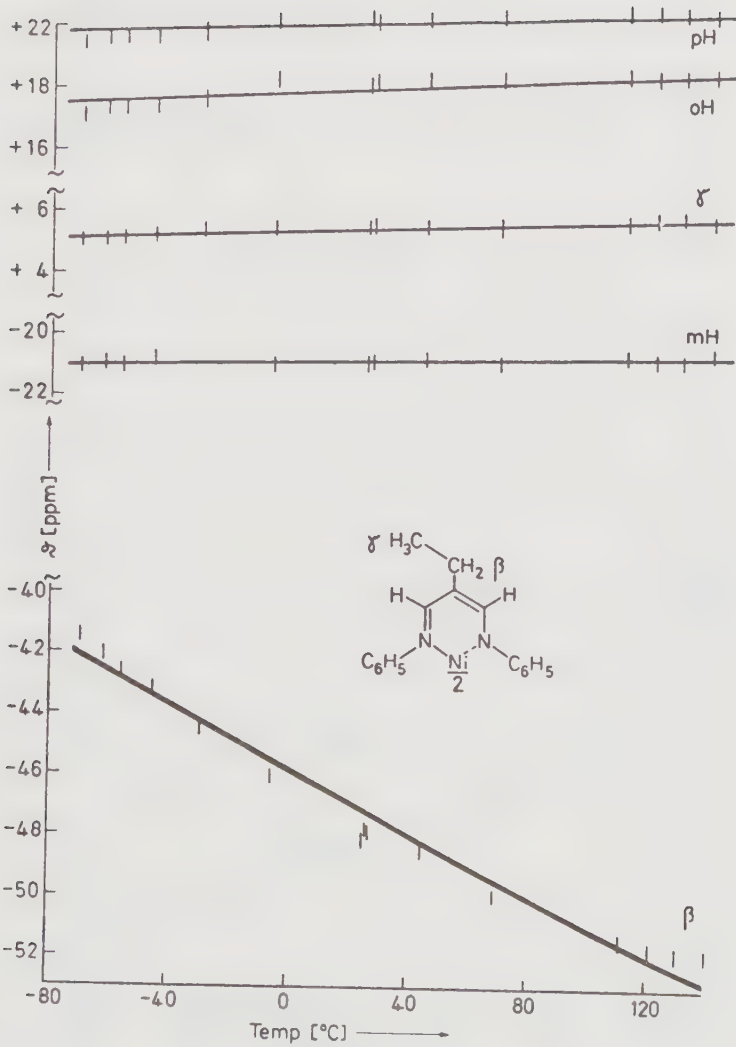


Abb. 2. Reduzierte Verschiebungen δ_1 von **3g** in Abhängigkeit von der Temperatur

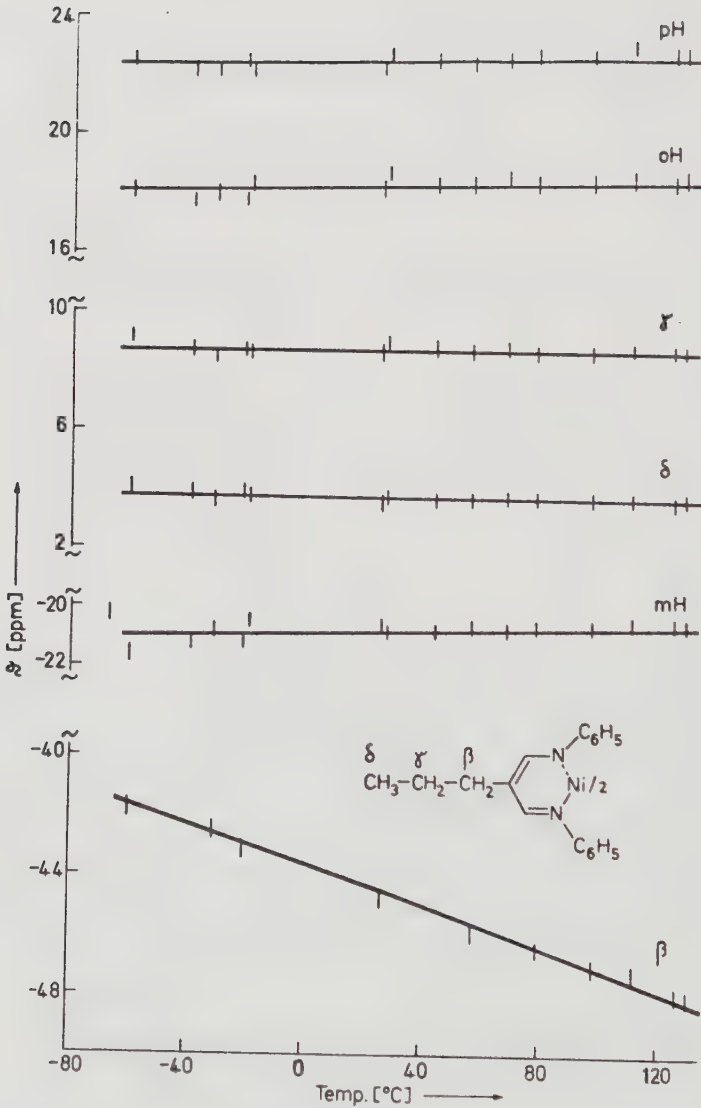


Abb. 3. Reduzierte Verschiebungen δ_i von **3h** in Abhängigkeit von der Temperatur

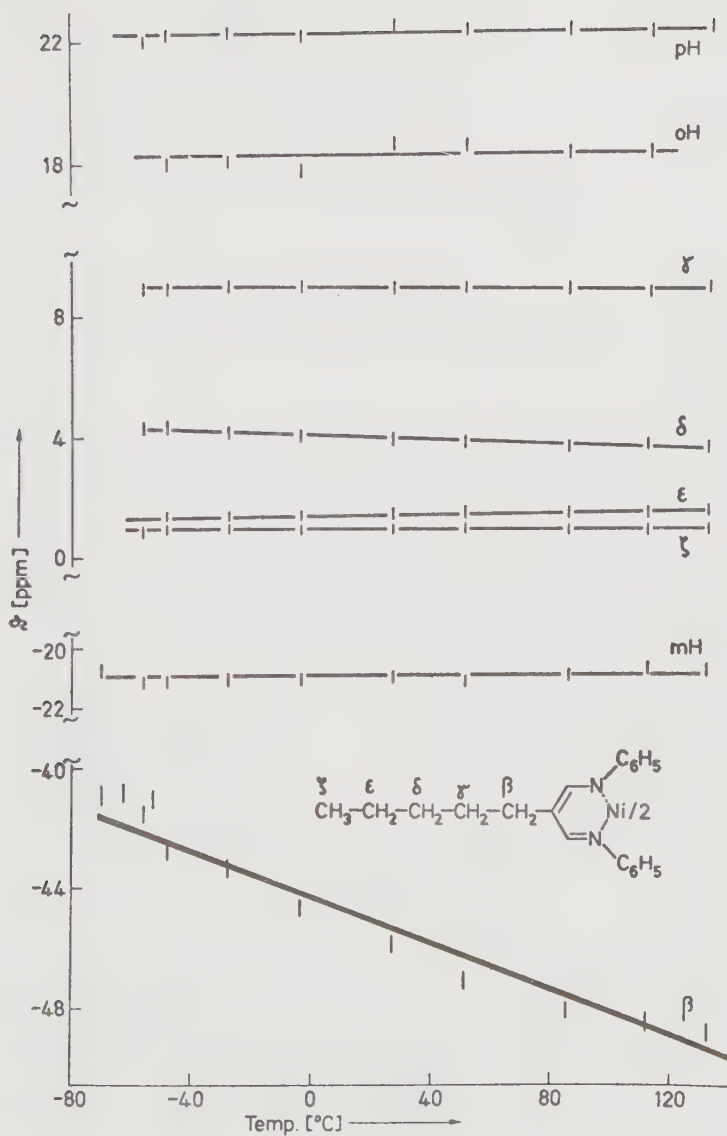


Abb. 4. Reduzierte Verschiebungen δ_i von **3j** in Abhängigkeit von der Temperatur

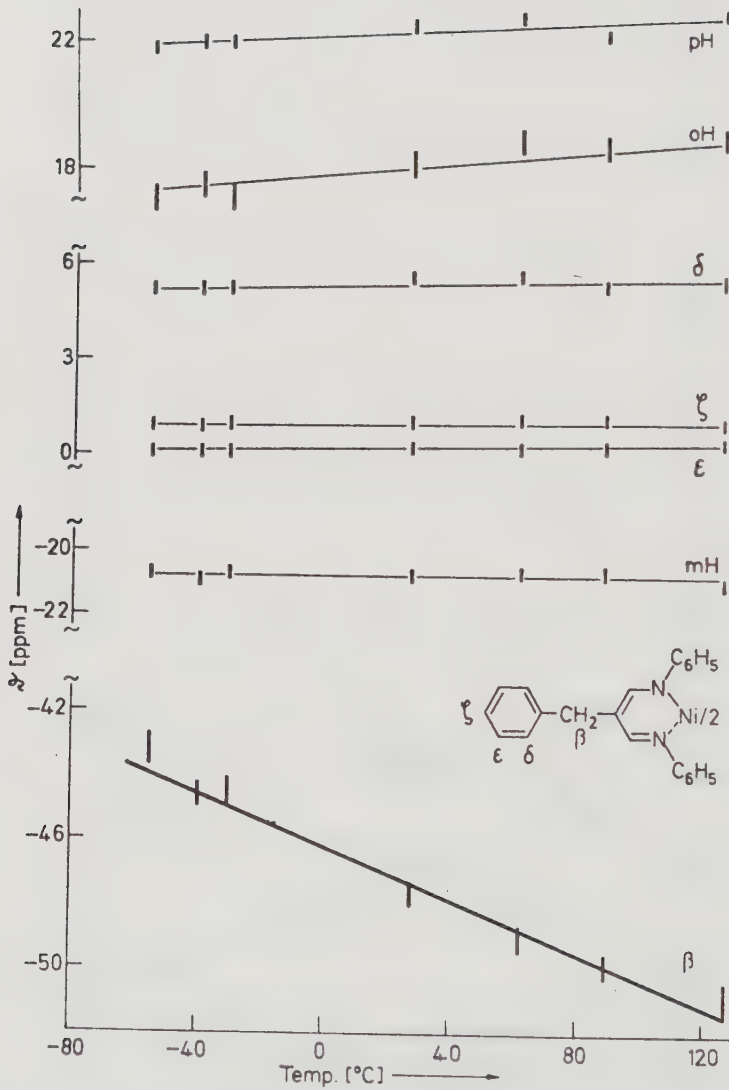


Abb. 5. Reduzierte Verschiebungen δ_i von $\underline{3k}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

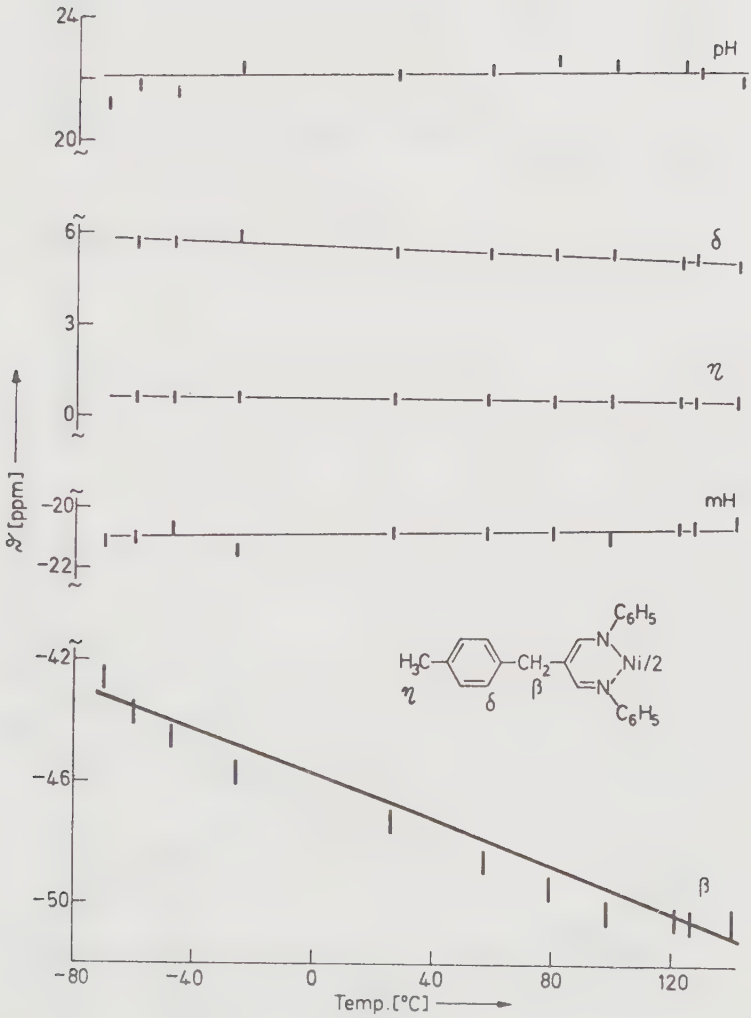


Abb. 6. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 31 in Abhängigkeit von der Temperatur

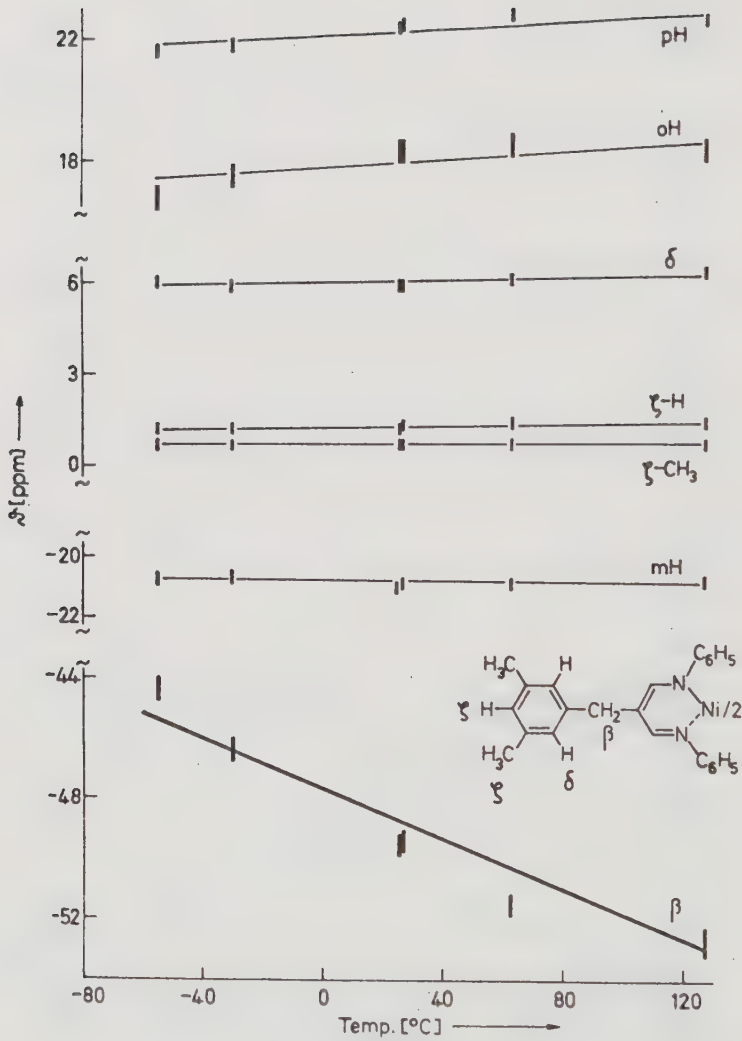


Abb. 7. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3m in Abhängigkeit von der Temperatur

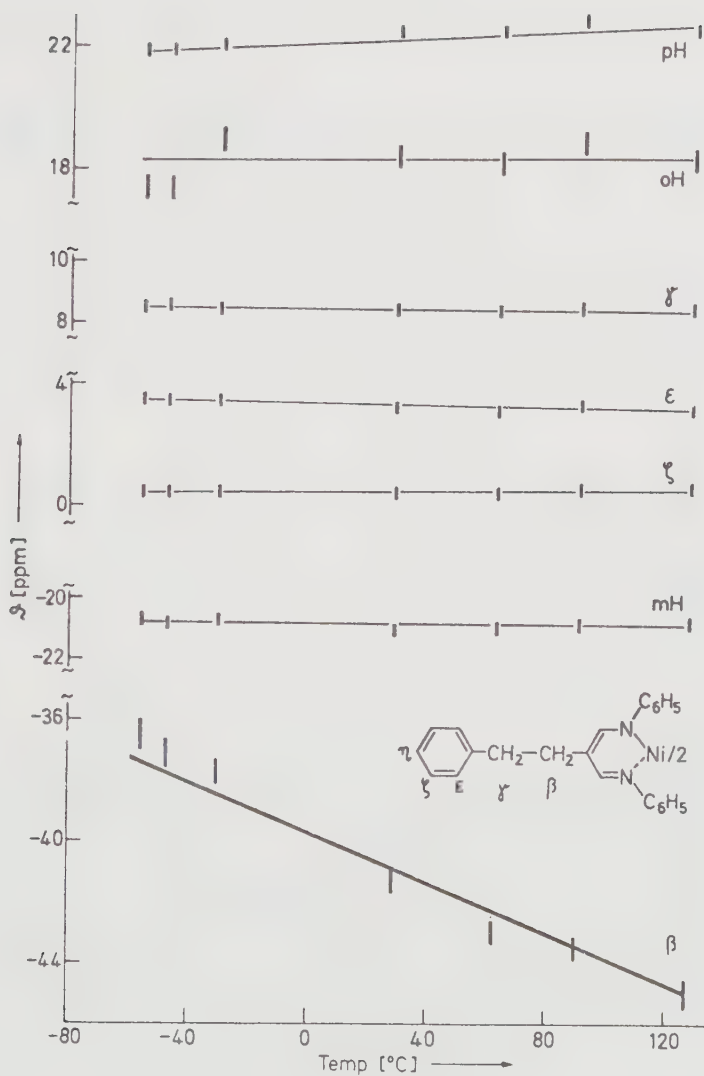


Abb. 8. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3n in Abhängigkeit von der Temperatur

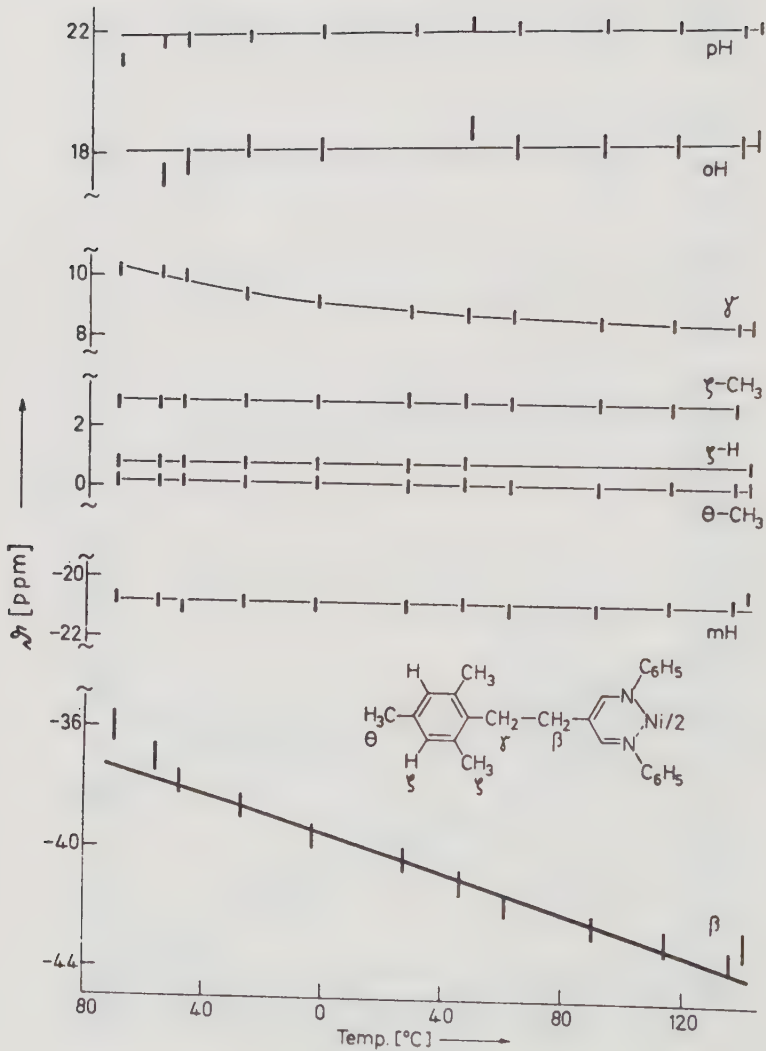
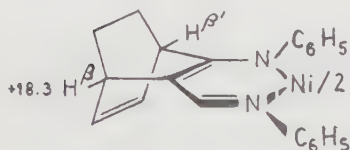


Abb. 9. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 30 in Abhängigkeit von der Temperatur

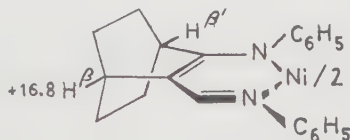
Zur unabhängigen Bestätigung der gefundenen Parameter dienen die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen Informationen von anderer Seite.

6.2 Stützung der zur Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit verwendeten Parameter

In den Komplexen 35 und 36,³⁶⁾ bei denen die β -CH-Bindung in der Chelatringebene festgelegt ist, wird $\cos^2 90^\circ = 0$ und somit $\phi_\beta = \phi_0$ (Gleichung 14). Die β -Verschiebungen von 35 und 36 setzen eine obere Grenze³⁶⁾ für den winkelunabhängigen Verschiebungsanteil ϕ_0 . Die zur Berechnung verwendeten ϕ_0 aus Tabelle 4 stimmen zufriedenstellend mit dem experimentellen Grenzwert +18.3ppm überein.



35

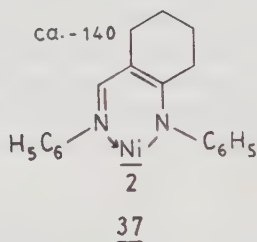


36

Der winkelabhängige Anteil ϕ_2 der reduzierten Verschiebung ließe sich aus zwei Verbindungen mit verschiedenen, festgelegten Diederwinkeln θ abschätzen. Da es in den rotationsfähigen primären Alkylgruppen keine festgelegten Diederwinkel gibt, kann man den Einfluß der Rotation lediglich durch relativ ungenaues Extrapolieren der reduzierten Verschiebungen auf den absoluten Nullpunkt aufheben; hier wird $\langle \cos^2 \theta \rangle = \cos^2 \theta_0$.

Für eine β -CH₂-Gruppe ergab die Rechnung einen Ruhewinkel von 60° , ein plausibler Wert für das Energieminimum, weil hier der Substituent R in 33 maximalen Abstand von den "Aldehydwasserstoffen" hält. Am absoluten Nullpunkt gilt also z.B. für die β -CH₂-Gruppe von 3h $\langle \cos^2 \theta \rangle = \cos^2 60^\circ = 0.25$. Die Methylgruppe in 3f rotiert wie die des Toluols frei (Barriere 0,014Kcal/Mol^{92,93)}, so daß $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$ temperaturunabhängig bleiben muß, wie die temperaturkonstante Methylverschiebung in Abbildung 1 bestätigt.

Die Differenz der $\langle \cos^2 \theta \rangle$ -Werte von 3f und 3h beträgt 0.25; somit entspricht am absoluten Nullpunkt die Differenz $\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2} = \delta_2/4$. Aus den Zahlenwerten ($\delta_{\text{CH}_3} = -85\text{ppm}$ temperaturkonstant und $\delta_{\text{CH}_2} = -35\text{ppm}$ extrapoliert) ergibt sich $\delta_2/4$ zu -50ppm oder $\delta_2 = -200\text{ppm}$. Dieser Wert läßt sich durch analoge Abschätzung an dem von A. Weiß synthetisierten Komplex 37 ⁹⁴⁾ bestätigen. Hier beträgt die extrapolierte, gemittelte β -Verschiebung ca. -140ppm ; für den Diederwinkel 30° hätte man -135ppm wegen $\cos^2 30 = 0.75$ erwartet.



Die Qualität der berechneten Rotationsschwelle V_2 und des Ruhewinkels θ_0 beurteilt man am besten durch Vergleichen mit einer Modellverbindung. Äthylbenzol ist hinsichtlich V_2 und θ_0 sicherlich ein geeigneter Vergleichspartner für 3g. Für die Rotationsbarriere V_2 ist nur ein Wert von $1,3\text{Kcal/Mol}$ bekannt, der jedoch von der Methode her nicht sehr zuverlässig ist. ⁸⁵⁾ Eine ab initio-Rechnung ⁹⁵⁾ ergab eine Barriere von $2,2\text{Kcal/Mol}$ und eine Minimums-Konformation mit $\theta_0 = 60^\circ$; beides stimmt ausgezeichnet mit den Daten aus Tabelle 4 überein. IR- ^{96,97)} und ESR-Messungen ^{98,99)} deuten ebenfalls auf Ruhewinkel um 60° , während Geschwindigkeitsdaten ¹⁰⁰⁾ und NMR-Messungen ¹⁰¹⁾ auf abweichende Resultate führten. Als Modell für 3n kann Dibenzyl dienen. Die trans-Konformation mit $\theta_0 = 60^\circ$ ist theoretisch ¹⁰²⁾ als Minimum angegeben worden und liegt in Lösung wahrscheinlich ebenfalls vor. ¹⁰³⁾

6.3 Diskussion

Die Vereinbarkeit mit unabhängigen experimentellen und theoretischen Prüfdaten bestätigt unsere Parameterwahl. Anstelle von Gleichung (15) könnte man vielleicht die Temperaturabhängigkeit der β -Verschiebungen auch mit anderen Potentialkurven reproduzieren. Nimmt man versuchsweise eine $\sin^4$ -Potentialfunktion mit gleichfalls richtigen Symmetrie-Eigenschaften an (Gleichung 17), so paßt sich die für 3g berechnete Kurve noch besser an die

$$V(\theta) = V_4 \sin^4(\theta - \theta_0) \quad (17)$$

Meßwerte an (Abb. 10, unterer Teil), als die Kurve mit dem $\sin^2$ -Potential (vergl. Abb. 2). Allerdings beträgt die Barriere V_4 nur 1,5Kcal/Mol (2,5Kcal/Mol mit $\sin^2$) und man benötigt außerdem $\delta_0 = +32\text{ppm}$; d. h. der winkelunabhängige Verschiebungsanteil muß gegenüber $\sin^2$ nahezu verdoppelt werden. Damit ist aber die aus den Komplexen 35 und 36 abgeleitete Obergrenze für δ_0 deutlich überschritten, sodaß die $\sin^4$ - zugunsten der $\sin^2$ -Potentialkurve aufgegeben werden muß.

Der winkelunabhängige Verschiebungsanteil δ_0 kann nicht von Rotationsbarrieren abhängig sein, denn weder in 3f noch in 35 und 36 existiert eine Barriere und dennoch stimmen ihre δ_0 mit den übrigen überein.

Das hier gefundene Verhältnis $\delta_0/\delta_2 = -0.075$ ist dem Betrag nach etwa doppelt so groß wie theoretische Resultate, die entweder negatives ^{75,104,105)} oder positives ^{82,83)} Vorzeichen erwarten ließen. Vielleicht geht der Verschiebungsanteil δ_0 teilweise auf negative σ -Spindichte zurück. Ein Beitrag der Pseudo-Kontaktverschiebung könnte möglicherweise ebenfalls eingehen. In jüngster Zeit ¹⁰⁶⁾ wurde aus Messungen an nicht in Substanz isolierbaren Nickelkomplexen δ_0/δ_2 zu -0.03 bis -0.06 abgeschätzt; diese Autoren diskutieren die Möglichkeit von σ -Spindichte oder Pseudo-Kontaktwechselwirkung nicht.

Auch wenn es nicht gelingen sollte, eine geeignete Potentialkurve zur theoretischen Berechnung der Temperaturabhängigkeit zu finden, sind die reduzierten β -Verschiebungen ein wertvolles Hilfsmittel der Konformationsanalyse. Man kann nämlich für jede Meßtemperatur aus den experimentellen Werten δ mit den nun bekannt-

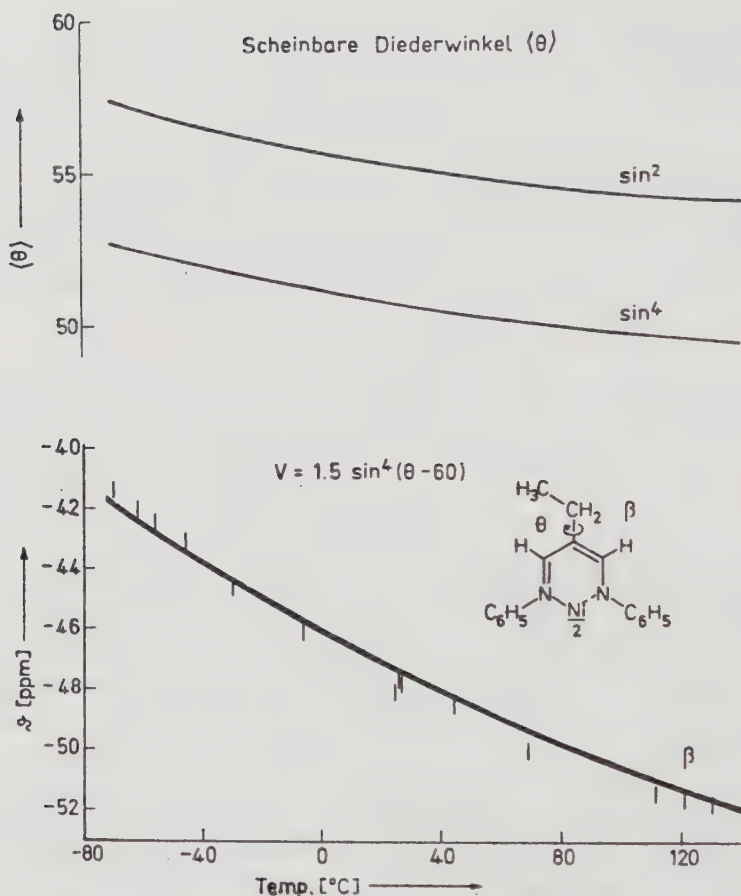
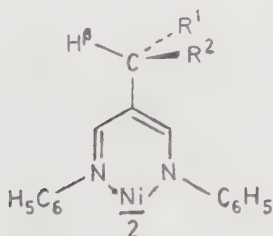


Abb. 10. Theoretische und experimentelle β -Verschiebungen von 3g und scheinbare Diederwinkel $\langle \theta \rangle$

ten Parametern δ_0 und δ_2 über Gleichung (14) scheinbare, d.h. über die Boltzmann-Verteilung gemittelte Diederwinkel $\langle \theta \rangle$ errechnen. Im oberen Teil der Abb. 10 sind die scheinbaren Diederwinkel $\langle \theta \rangle$ für den Komplex 3g eingezeichnet. Die obere Kurve ist mit den $\sin^2$ -, die untere mit den $\sin^4$ -Parametern berechnet worden, die jeweils den experimentellen Temperaturverlauf von δ_β für 3g wiedergeben. Die Unterschiede in $\langle \theta \rangle$ betragen nur wenige Winkelgrade.

7. Spinübertragung auf rotierende sekundäre Alkylgruppen

Die β -Wasserstoffatome dieser Gruppen in den Komplexen 3p-t zeigen erwartungsgemäß ebenfalls temperaturabhängige reduzierte Verschiebungen. Außerdem weisen hier auch noch andere Verschiebungen, deren Diskussion jedoch auf Kapitel 12 verschoben sei, anomale Temperaturabhängigkeit auf. In allen Komplexen 3p-t ist wiederum die m -Verschiebung temperaturinvariant und im Betrag unverändert, sodaß auch in dieser Gruppe magnetisch normales Verhalten herrscht.



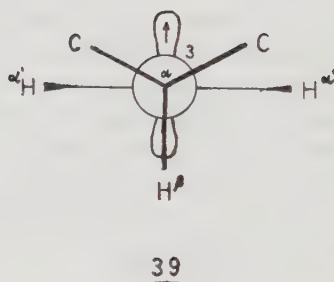
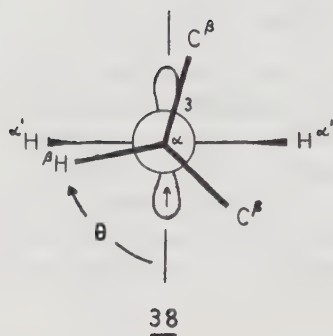
<u>3p</u>	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$
<u>3q</u>	$\text{HCCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$
<u>3r</u>	$\text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
<u>3s</u>	Cyclopentyl
<u>3t</u>	Cyclohexyl

3

Die negativen β -Verschiebungen der sekundären Alkylverbindungen 3p-t sind bis auf Cyclopentyl geringer als die β der primären Alkylgruppen. Sie kreuzen die m -Verschiebung, oder liegen, z.B. für sek. Butyl 3q und 3-Pentyl 3r, sogar bei positiveren Werten (vergl. Abb. 12 bis 16 mit Abb. 2 bis 9).

7.1 Simulation der Temperaturabhängigkeit der β -Verschiebungen von 3p-t

Zur Berechnung mit SHIFT 2 ⁹⁰⁾ benötigt man wieder die vier Parameter δ_0 , δ_2 , V_2 und θ_0 . Die Potentialkurve (Gleichung 15) muß der Rotation der sekundären Alkylgruppe angepaßt werden. θ wird durch Formelbild 38 definiert und die Barriere V_2 wird vermutlich in der Konformation $\theta_{\max} = 0^\circ$ erreicht (39). Der Anpassungsfaktor in Gleichung (15) für diese Rotation beträgt $A = 90^\circ / (\theta_{\max} - \theta_0)$. Die so modifizierte Gleichung (15) gilt als Potentialfunktion nur noch zwischen 0° und 90° . Aus Symmetriegründen muß sie zwischen 90° und 180° spiegelbildlich zum Kurven-



zug zwischen 0° und 90° verlaufen (Abb. 11), weshalb sich bei 90° eine kleine Spitze ergibt, die natürlich nicht real ist. Durch Erweiterung der Gleichung (15) um das übernächste Glied der Fourier-Entwicklung kann man die Spitze zu einem niedrigen Maximum "abrunden". Die Barriere V_2 und der Ruhewinkel θ_0 ändern sich dabei nur unwesentlich.¹⁰⁷⁾ Offenbar kommt es für die korrekte Reproduktion der Temperaturabhängigkeit vor allem auf die Krümmung der Potentialkurve in der Nähe des Energieminimums an,

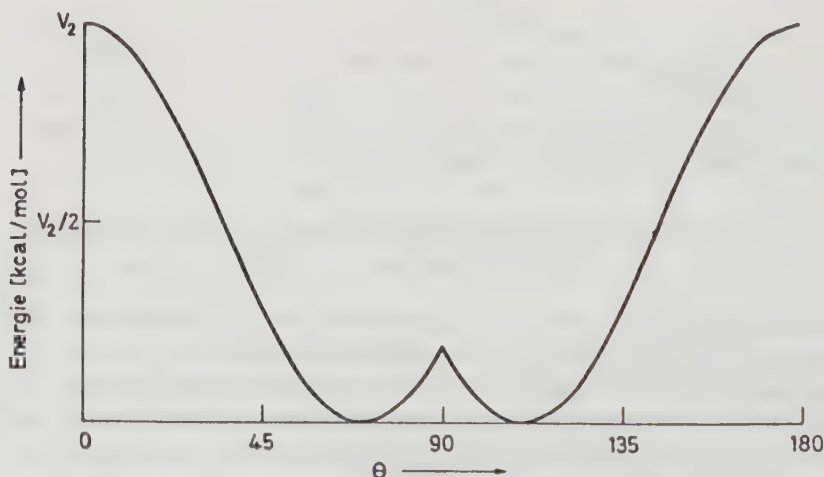


Abb. 11. Potentialverlauf nach Gleichung (15)

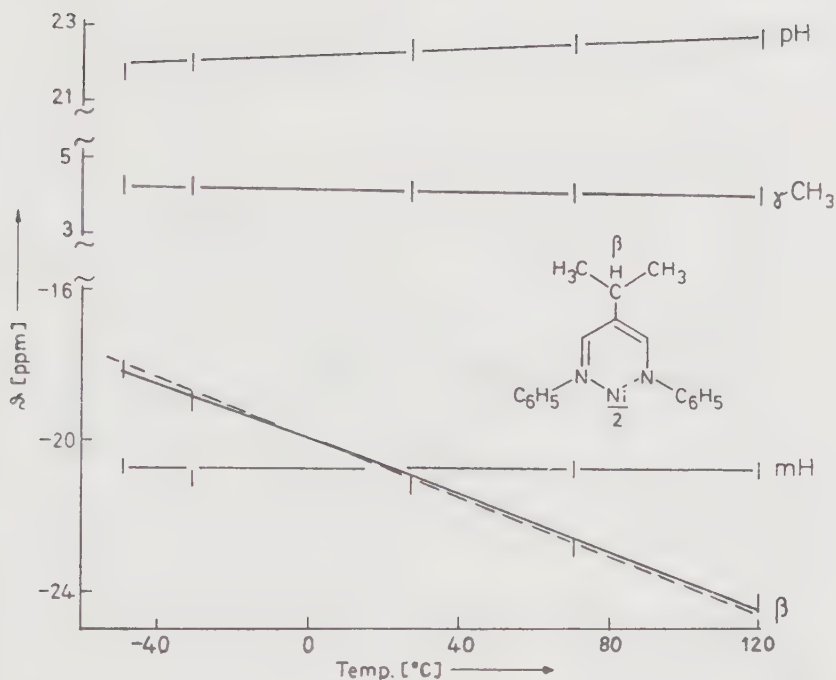


Abb. 12. Reduzierte Verschiebungen δ_i von β p in Abhängigkeit von der Temperatur

nicht aber auf die wenig bevölkerten Regionen höherer Energie.⁹¹⁾ Die stark ausgezogenen Linien durch die β -Verschiebungen in den Abbildungen 12 bis 16 stellen die berechneten Temperaturabhängigkeiten graphisch dar, und Tabelle 5 enthält die zur Berechnung benützten Parameter, wobei für alle Komplexe wieder $\delta_2 = -200 \pm 20$ ppm beträgt. Die Fehlergrenzen haben dieselbe Bedeutung wie für Tabelle 4.

Die gestrichelte Linie in Abb. 12 wurde mit einer $\sin^4$ -Potentialfunktion und ähnlichen Parametern wie in Tabelle 5 berechnet. Die Anpassung an die gemessenen β -Verschiebungen ist gut und die Abweichung von der mit den $\sin^2$ -Parametern erhaltenen Kurve gering. Offensichtlich ist die Wahl der Potentialkurve hier im Gegensatz zur Rotation der Äthylgruppe nicht kritisch.

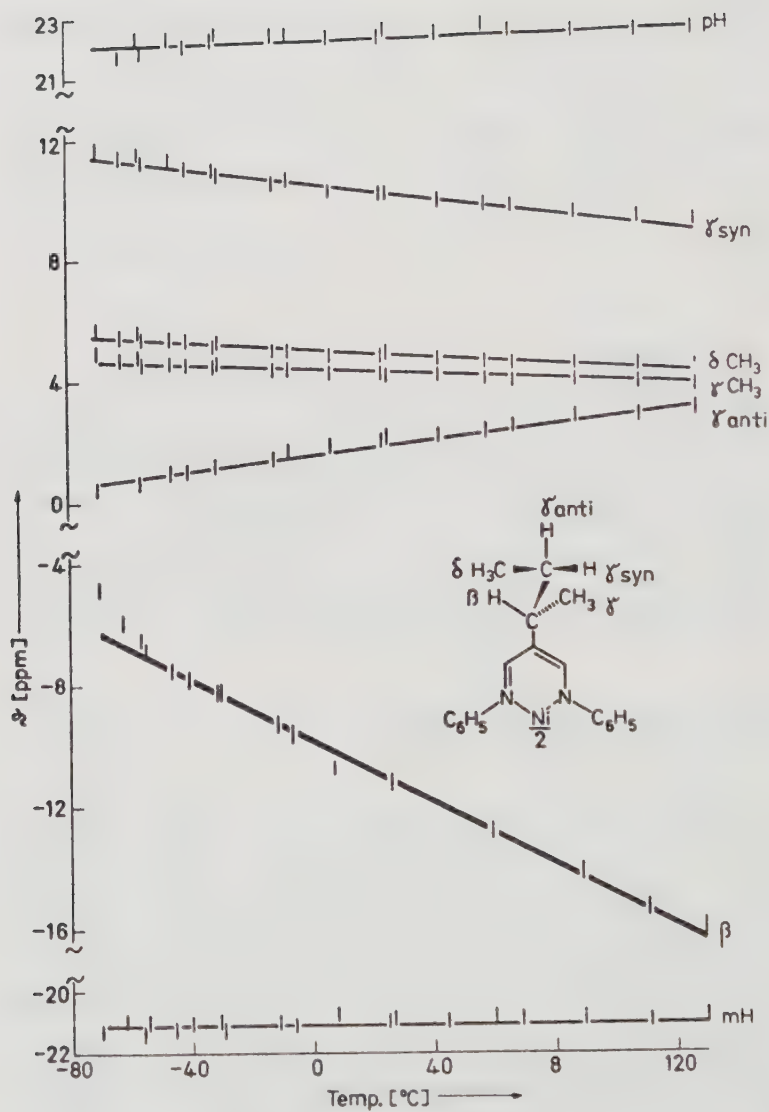


Abb. 13. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3q in Abhängigkeit von der Temperatur

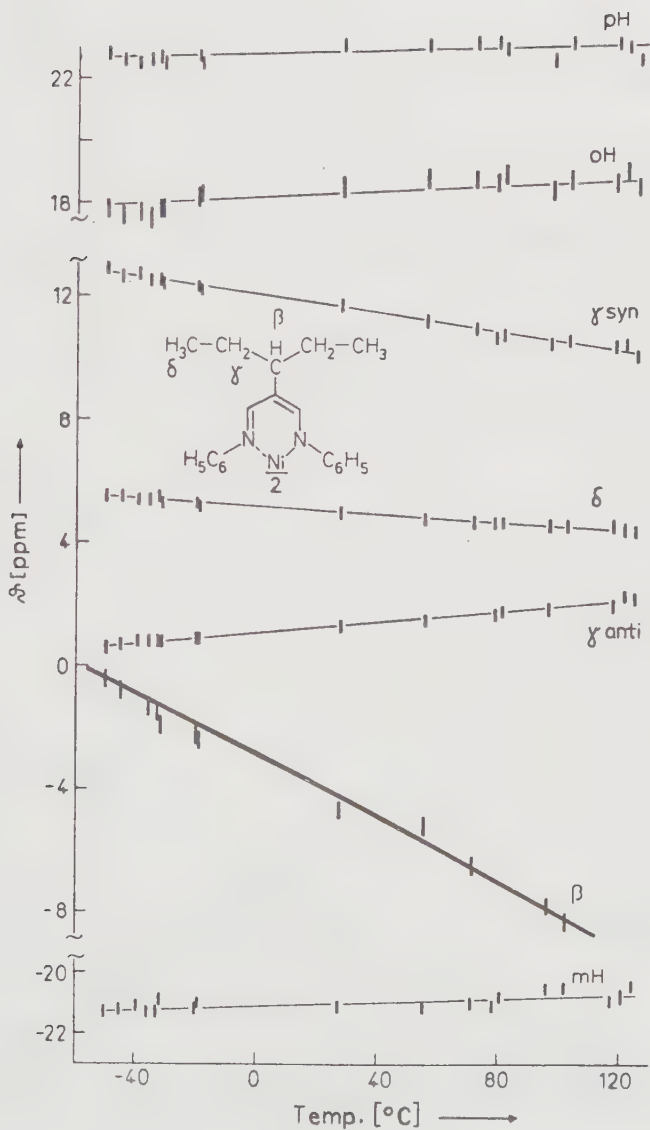


Abb. 14. Reduzierte Verschiebungen δ_1 von **3r** in Abhängigkeit von der Temperatur

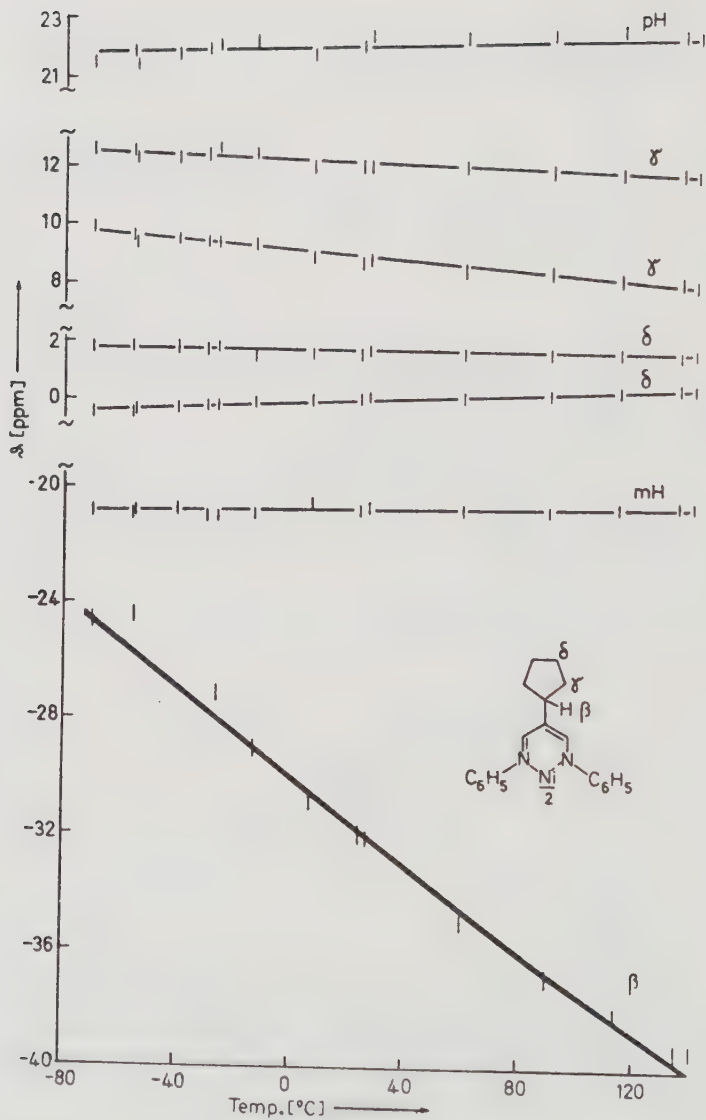


Abb. 15. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3s in Abhängigkeit von der Temperatur

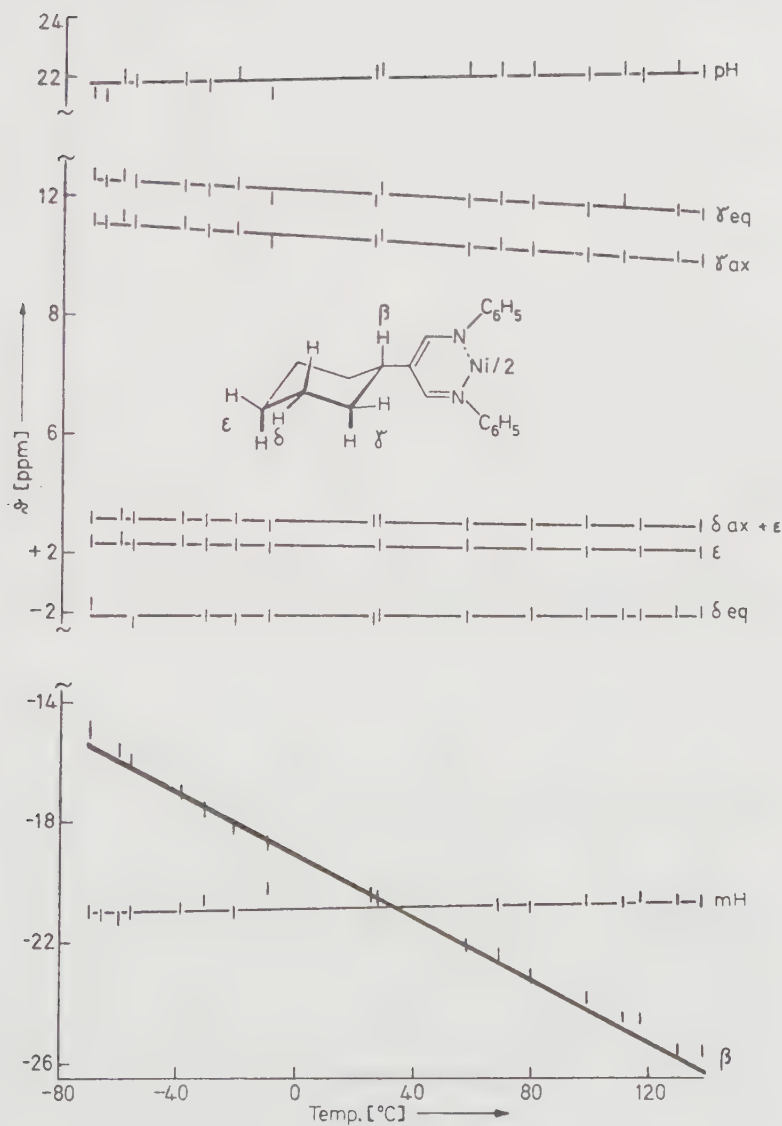
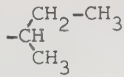
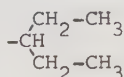


Abb. 16. Reduzierte Verschiebungen δ_i von **3t** in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 5. Ruhekönformationen θ_o , Rotationsbarrieren V_2 und winkelunabhängige Verschiebungsanteile δ_o der Komplexe 3p-t

Komplex	Substituent am Chelatring	δ_o [ppm]	V_2 [Kcal/Mol]	θ_o [grad]
<u>3p</u>		15.5 $\pm$ 5	4.1 $\pm$ 0.3	68 $\pm$ 3
<u>3q</u>		13.5 $\pm$ 3	4.2 $\pm$ 0.2	76 $\pm$ 2
<u>3r</u>		13.5 $\pm$ 2	4.5 $\pm$ 0.3	83 $\pm$ 3
<u>3s</u>		12.5 $\pm$ 4	2.3 $\pm$ 0.2	69 $\pm$ 3
<u>3t</u>		11 $\pm$ 5	3.7 $\pm$ 0.2	72 $\pm$ 2

7.2 Vergleich der Parameter θ_o und V_2 mit Modellverbindungen

Den sterischen und elektronischen Ansprüchen der Rotation in 38/39 können sekundäre Alkylbenzole als Modell dienen. Aus ESR-Spektren ermittelt man für Isopropylbenzol einen Diederwinkel von 64° (Tabelle 5: 68°), für Cyclopentylbenzol 66° (69°) und für Cyclohexylbenzol 74° (72°).⁹⁹⁾ Die berechnete Rotationsschwelle von 3,9Kcal/Mol und die Maximumsenergie-Konformation¹⁰⁸⁾ für Cyclohexylbenzol passen gut zu den hier gefundenen Werten. Die Potentialfunktion der Rotation im Isopropylmesitylen folgt annähernd einer $\sin^2$ -Form, wie aus molekularmechanischen Energieberechnungen zu ersehen ist.¹⁰⁹⁾ In der günstigsten Konformation verdeckt das β -Proton der Isopropylgruppe einen o-Substituenten ($\theta_o = 90^\circ$; Winkel wie in 38 gemessen). Das Energiemaximum liegt beim Diederwinkel $\theta_{\max} = 0^\circ$ mit der CH^β -Bindung senkrecht zur Ebene des Benzolrings. Die Form dieser Potentialfunk-

tion ähnelt der von mir gewählten bis auf die Abweichung der Ruhewinkel.

Die Barriere für Cyclopentyl (3s) liegt deutlich niedriger als für Cyclohexyl (3t) und Isopropyl (3p); eine Reihenfolge, die auch an entsprechend substituierten Mesitylenen aufgefunden wurde.¹⁰⁹⁾ Die bekannte Verdopplung der Rotationsschwelle beim Übergang von Äthyl zu Isopropyl¹¹⁰⁾ steht im Einklang mit den in den Tabellen 4 und 5 enthaltenen Werten.

7.3 Diskussion

Obwohl sich die reduzierten β -Verschiebungen und damit auch die Ruhewinkel θ_0 der sekundären Alkylgruppen stark von denen der primären Alkylgruppen unterscheiden, erweisen sich die Parameter θ_0 als nahezu gleich und θ_2 als identisch für beide Gruppen. Dieser Befund ist zu erwarten, wenn die Ursache der anomalen Temperaturabhängigkeit, wie angenommen, die Rotation oder Torsion um die C^3C^a -Bindung ist.

Zur ausgeprägten Hochfeldwanderung der β -Verschiebung von 3q (sek. Butyl) verglichen mit 3s (Cyclopentyl) tragen zu annähernd gleichen Teilen die Verdopplung der Barriere und der um 7° erhöhte Ruhewinkel bei, wie man beim Studium der Abb. 12, 13 und 15 in Verbindung mit Tabelle 5 erkennen kann. Noch geringer als in 3q ist die β -Verschiebung von 3r (3-Pentyl). Sie wird unterhalb -60° sogar positiv (s. Abb. 14) – eine Folge des mit 83° größten Ruhewinkels in dieser Gruppe und einer gegenüber 3q geringfügig erhöhten Rotationsbarriere.

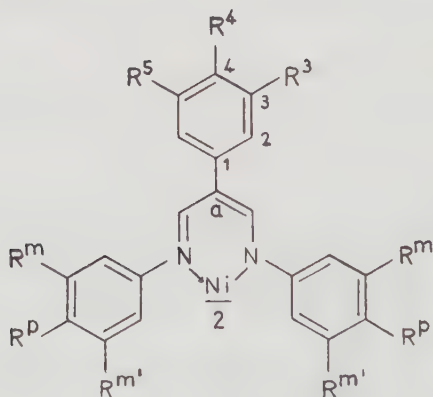
Erwartungsgemäß werden die großen Unterschiede zwischen den β -Verschiebungen der primären und sekundären Alkylgruppen allein von unterschiedlichen Ruhewinkeln θ_0 und Barrieren V_2 verursacht. Befriedigende Übereinstimmung von θ_0 und V_2 mit den entsprechenden Werten literaturbekannter Modellverbindungen unterstreicht die Qualität des Modells der Spindichte-Übertragung von C^3 auf 3-Substituenten. Die Bedeutung der daraus gewonnen Parameter und der reduzierten Verschiebungen für die Konformationsanalyse ist aus den Tabellen 4 und 5 zu ersehen.

8. Spinübertragung auf die rotierende Phenylgruppe

In den beiden vorangehenden Kapiteln lernten wir die Spinübertragung auf nichtkonjugierte Substituenten des Chelatrings kennen. Dieses Kapitel handelt von Substituenten, die zum Chelatring konjugiert sind, sodaß Spindichte aus dem Chelat auch in das π -System des Substituenten fließen kann. Die Verteilung der so übertragenen Spindichte auf aromatische und aliphatische Protonen wird mit Hilfe ihrer reduzierten Verschiebungen untersucht.

8.1 Experimentelle Ergebnisse

Nach Hypothese 1 sollen beim Austausch eines Substituenten die Verschiebungen im unberührten Teil der Komplexe unverändert bleiben. Die Abbildungen 17 bis 30 bestätigen dies für die Komplexe vom Typ 40.



40

Die m- und p-Verschiebungen der Anilino-Gruppen haben sich gegenüber den schon besprochenen alkylsubstituierten Vertretern nicht geändert. Nur die m-Verschiebung von Komplex 3hh mit zwei p-Äthoxy-Substituenten ($R^p = OC_2H_5$) im Anilino-Rest ist um ca. 5% geringer als in den übrigen Chelaten (s. Abb. 21). Der Einfluß der Sauerstoff-Substitution bleibt also selbst in nächster Nach-

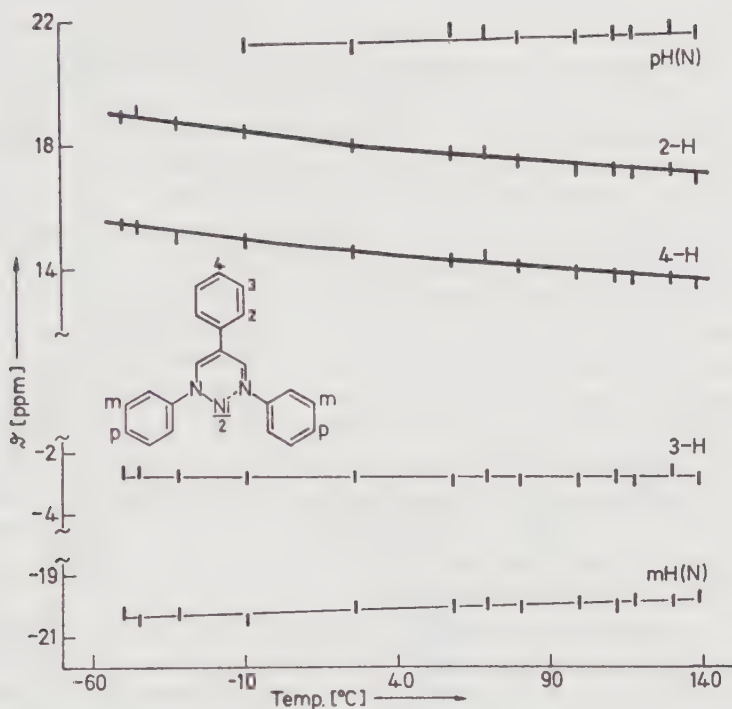


Abb. 17. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3aa in Abhängigkeit von der Temperatur

barschaft gering.

Das magnetische Moment wurde stellvertretend für die ganze Reihe 40 an den in Tabelle 3 aufgeführten Vertretern kontrolliert und stimmt im Rahmen der Fehlergrenze mit dem Mittelwert 3.15 B.M. überein. Damit ist bewiesen, daß "anomale" Temperaturabhängigkeit reduzierter Verschiebungen substituentenspezifisch und nicht Eigenschaft des Gesamtkomplexes ist.

Die temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen der 2- und 4-Wasserstoffe in der an C^a-gebundenen Phenylgruppe und ihrer alkylsubstituierten Derivate wurden bereits mit Formel 33 vor-

gestellt. Wie schon in Kapitel 5 dargelegt, rührt die Anomalie von der thermischen Anregung der Phenyl-Rotation her; die Verschiebungen nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur ab (s. Abb. 17 bis 30). Substitution in der Anilino-Gruppe der Komplexe 3bb-hh übt keinen merklichen Einfluß auf die anomale Temperaturabhängigkeit der 2- und 4-Wasserstoffe aus (s. Abb. 18 bis 21). Nur im Komplex 3ii mit dem ziemlich sperrigen β -Tetralyl-Rest als Anilino-Komponente vergrößern sich die 2- und 4-Verschiebungen im Vergleich zu 3aa gerade noch wahrnehmbar; sie zeigen aber unveränderte Temperaturabhängigkeit (s. Abb. 22). Die Spindichte an den 3-ständigen Wasserstoffatomen wird durch die Rotation des an C^a gebundenen Phenyls prinzipiell in derselben Weise beeinflußt wie diejenige an den 2- und 4-Wasserstoffen. Aus den experimentellen Kurven (s. Abb. 17 bis 24, 26 bis 30) kann eine anomale Temperaturabhängigkeit nicht mit Sicherheit erkannt werden. Wegen der geringen Verschiebung ergäbe sich eine sehr flache Neigung der Temperaturkurve, die aber infolge des relativ großen experimentellen Fehlers, der aus der Unsicherheit der Zuordnung des 3-Wasserstoffs in den Aromatensignalen des Liganden herrührt, nicht erkennbar ist.

Auch eine Substitution im C^a -gebundenen Phenyl selbst ändert die anomale Temperaturabhängigkeit gegenüber 3aa kaum. Die Einführung einer unverzweigten Alkylkette in 4-Stellung setzt die 2-Verschiebung herab, die dafür stärker von der Temperatur abhängt (vergl. Abb. 23, 24, 26, 27). Eine 4-tert. Butyl-Gruppe verstärkt diesen Trend und erhöht die 2-Verschiebung verglichen mit 3aa (s. Abb. 28). In den 2-Tetralyl-Verbindungen 3pp und 3qq sind die 2-Wasserstoffe nichtäquivalent (Abb. 29 und 30). Die asymmetrische Substitution des Phenyls ist offenbar verantwortlich für eine asymmetrische Spindichte-Verteilung. Die Verschiebungsdifferenz von gut 1ppm entspricht jedoch nicht einmal 10% der gesamten 2-Verschiebung.

Die teilweise beachtlich großen β -Verschiebungen der Alkylsubstituenten des an C^a gebundenen Phenyls verhalten sich ebenfalls anomal (s. Abb. 23 bis 27, 29 und 30) und folgen dem Temperaturgang der 2- und 4-Wasserstoffe. Sie nehmen also mit steigender Temperatur dem Betrag nach ab, während β -Verschiebungen der 3-Alkylsubstituenten mit der Temperatur zunehmen (Kap. 6 und 7).

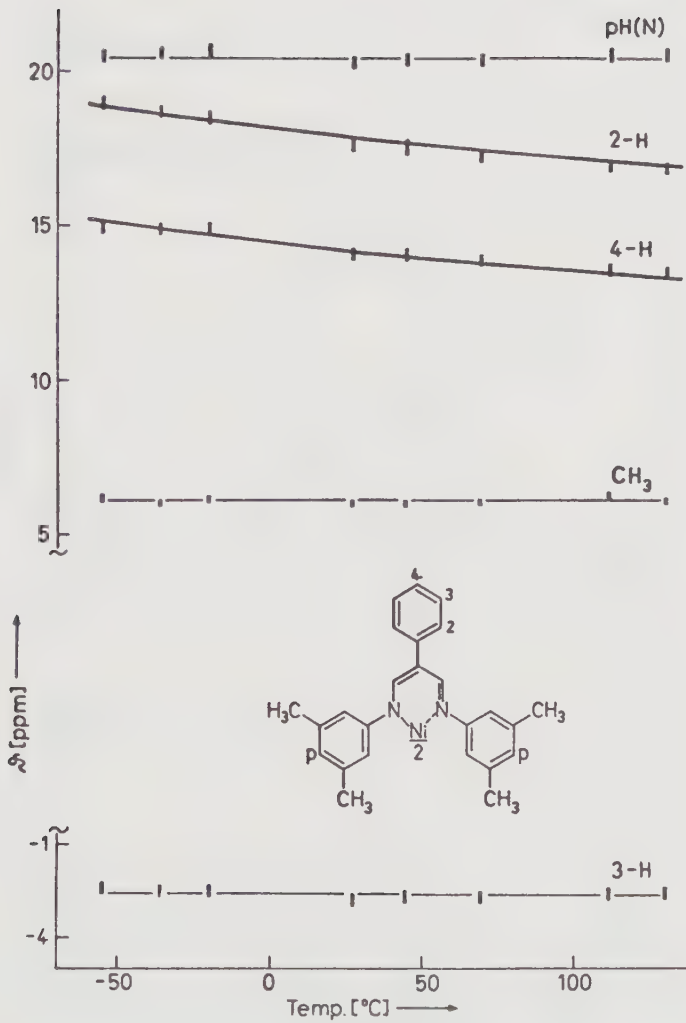


Abb. 18. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3ee in Abhängigkeit von der Temperatur

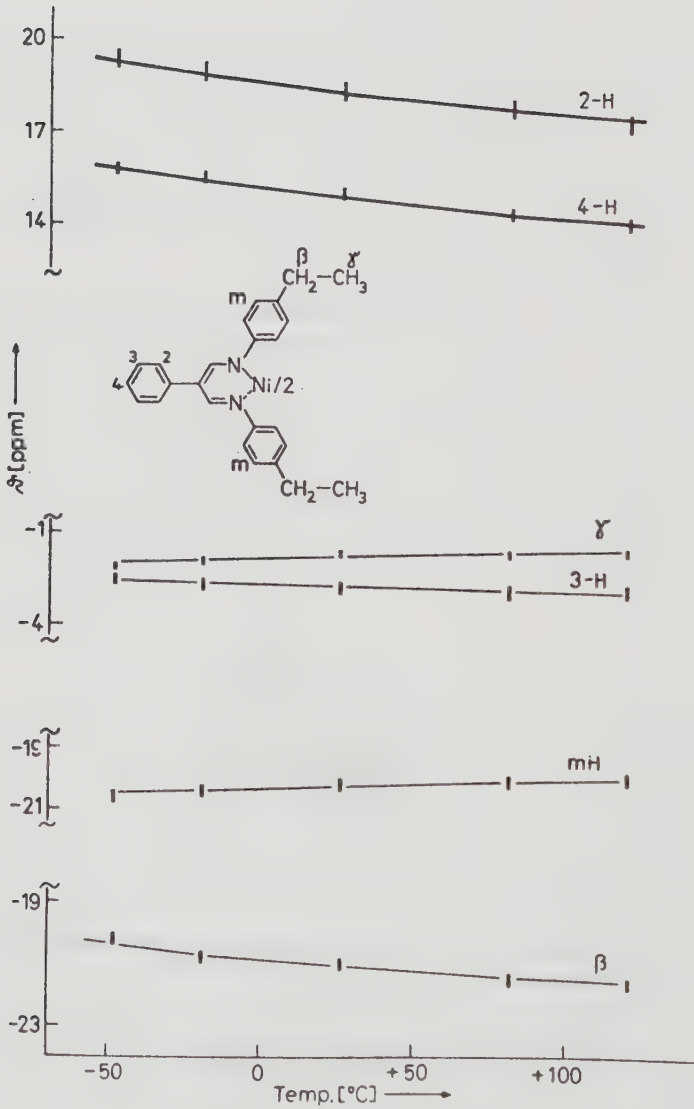


Abb. 19. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3ff in Abhängigkeit von der Temperatur

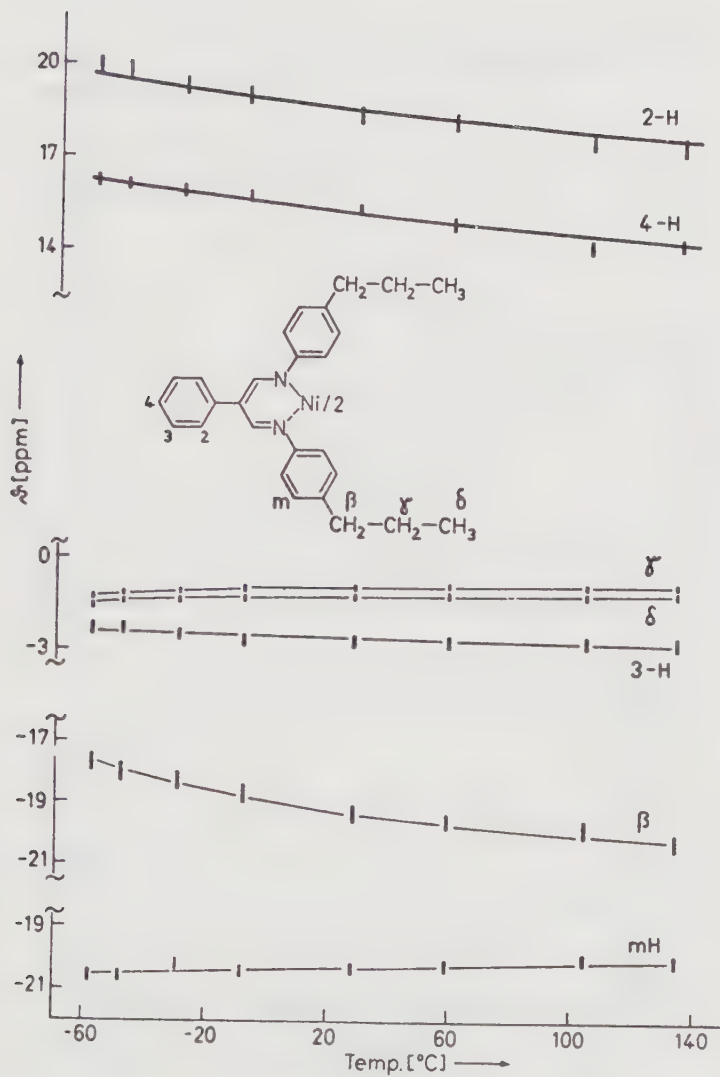


Abb. 20. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3gg in Abhängigkeit von der Temperatur

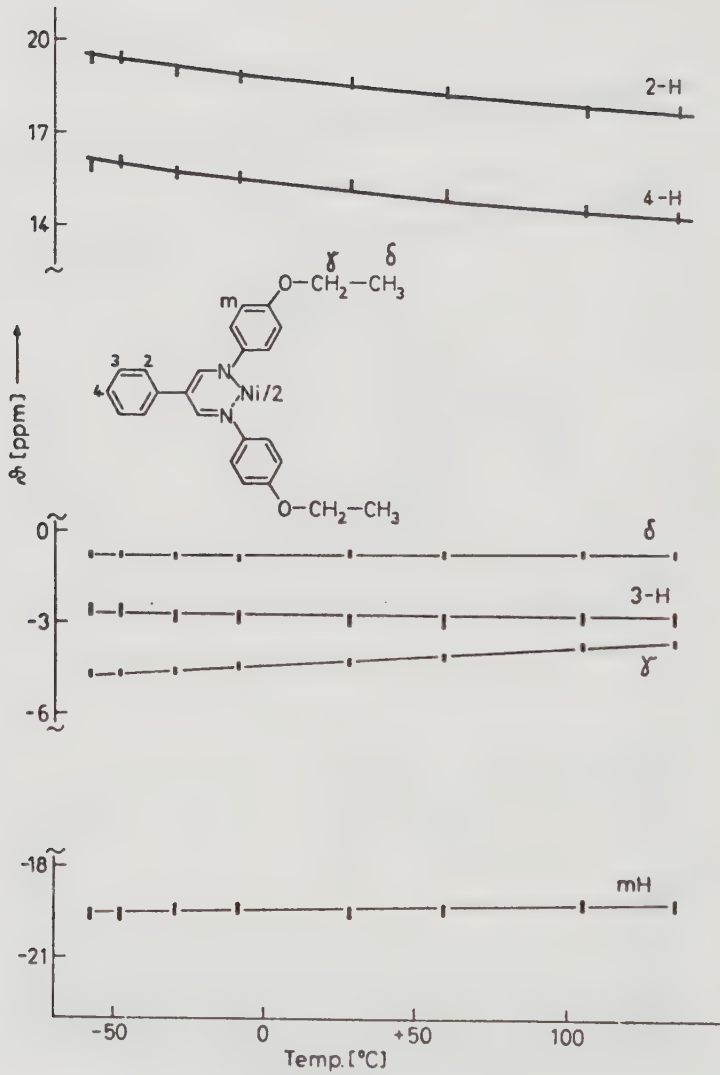


Abb. 21. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3hh in Abhängigkeit von der Temperatur

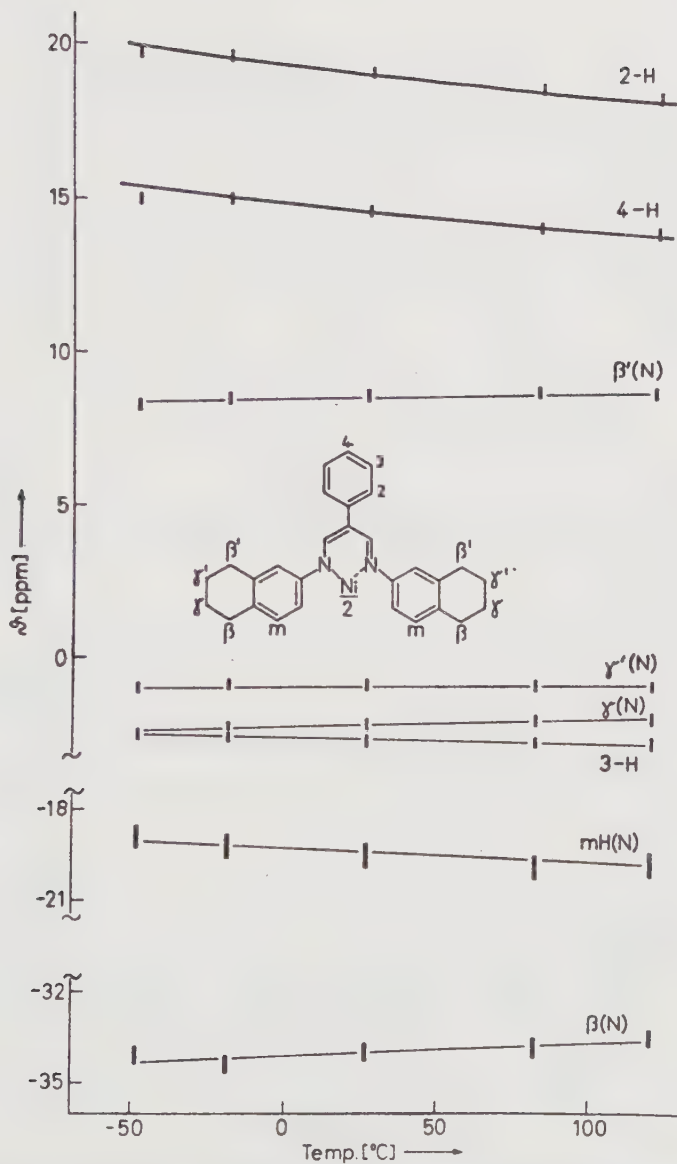


Abb. 22. Reduzierte Verschiebungen δ_1 von 3ii in Abhängigkeit von der Temperatur

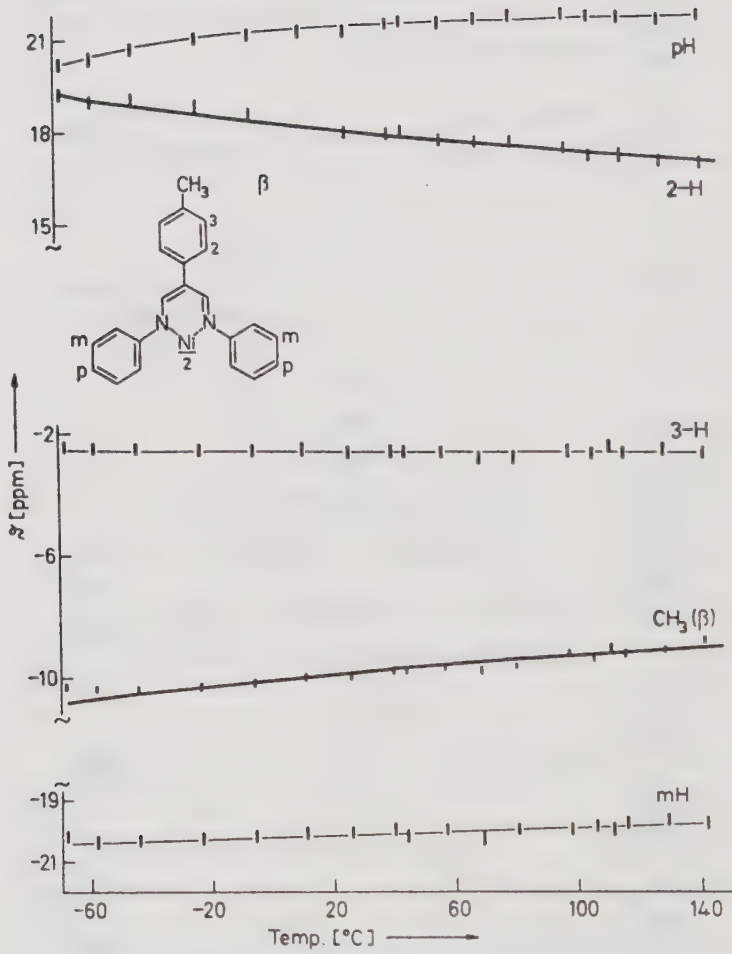


Abb. 23. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3jj in Abhängigkeit von der Temperatur

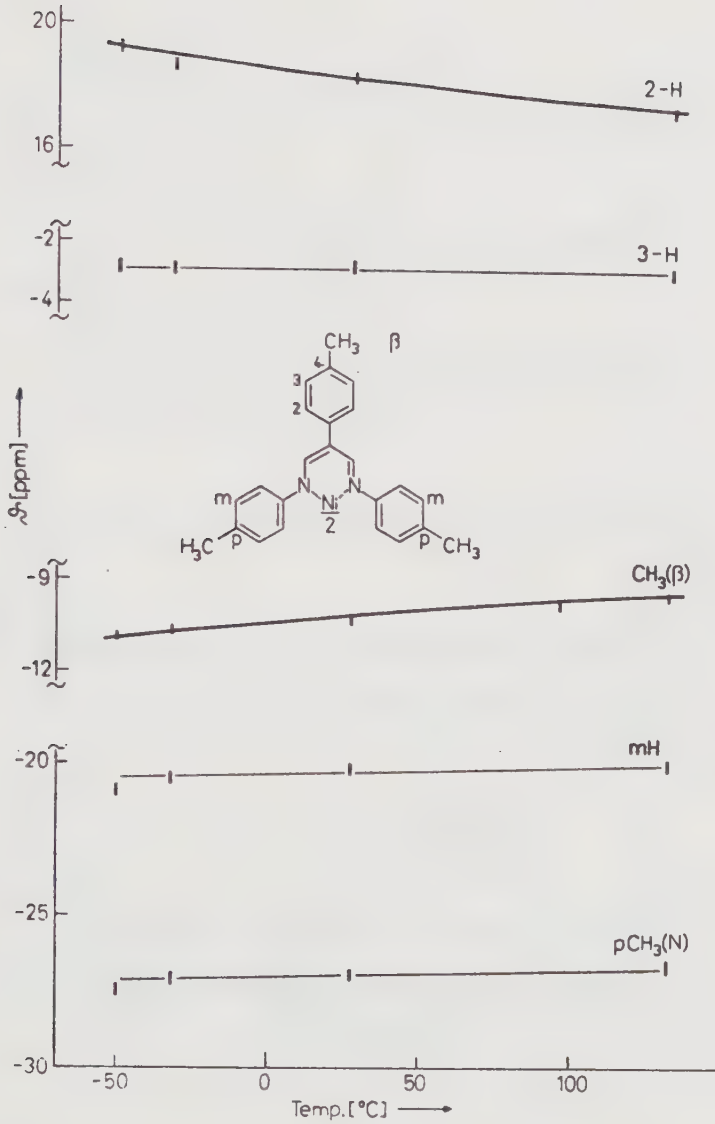


Abb. 24. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3kk in Abhängigkeit von der Temperatur

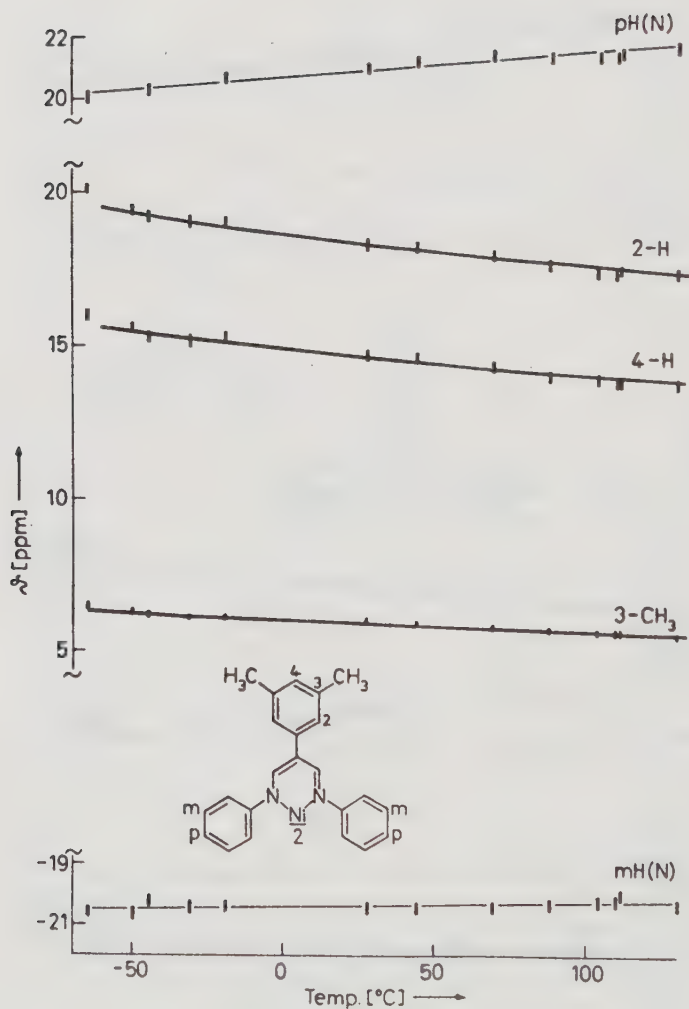


Abb. 25. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 311 in Abhängigkeit von der Temperatur

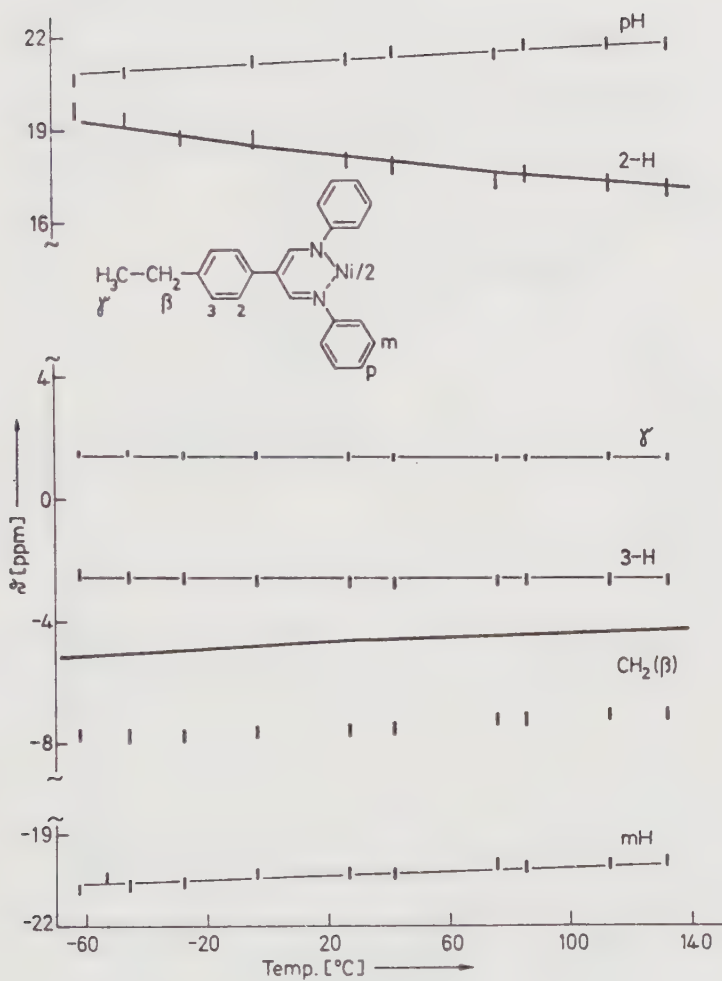


Abb. 26. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3mm in Abhängigkeit von der Temperatur

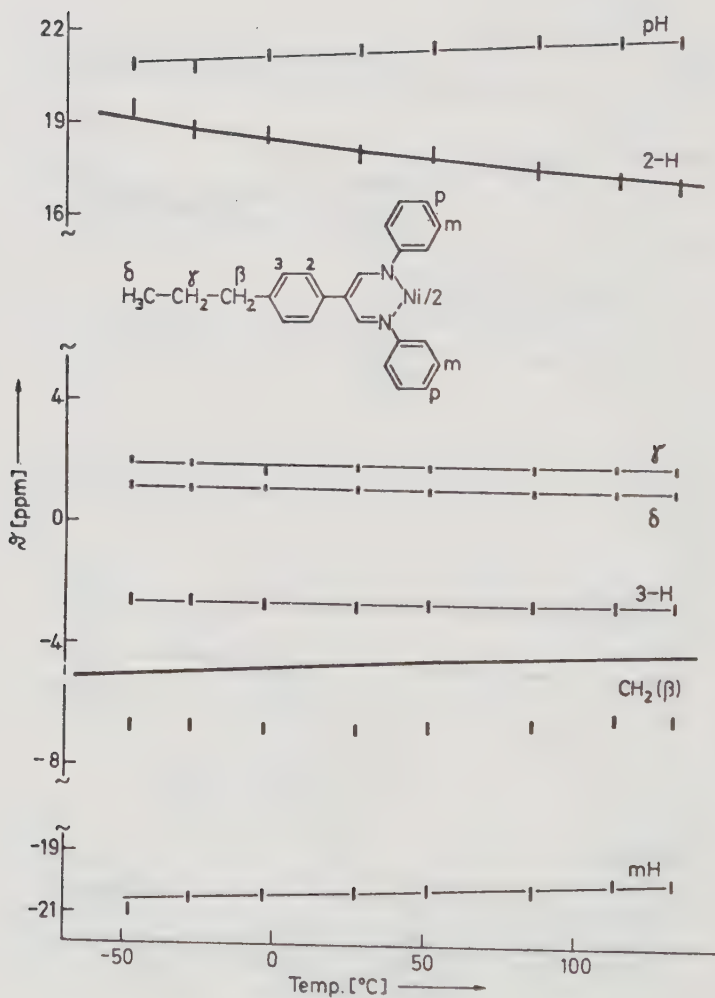


Abb. 27. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3nn in Abhängigkeit von der Temperatur

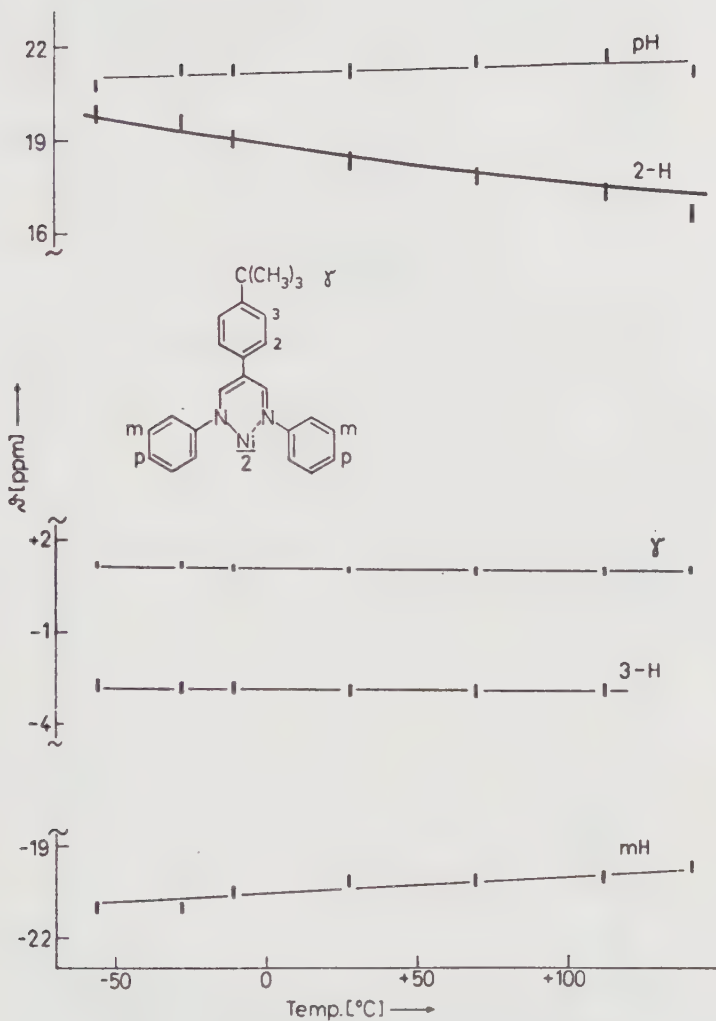


Abb. 28. Reduzierte Verschiebungen δ_i von $\underline{300}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

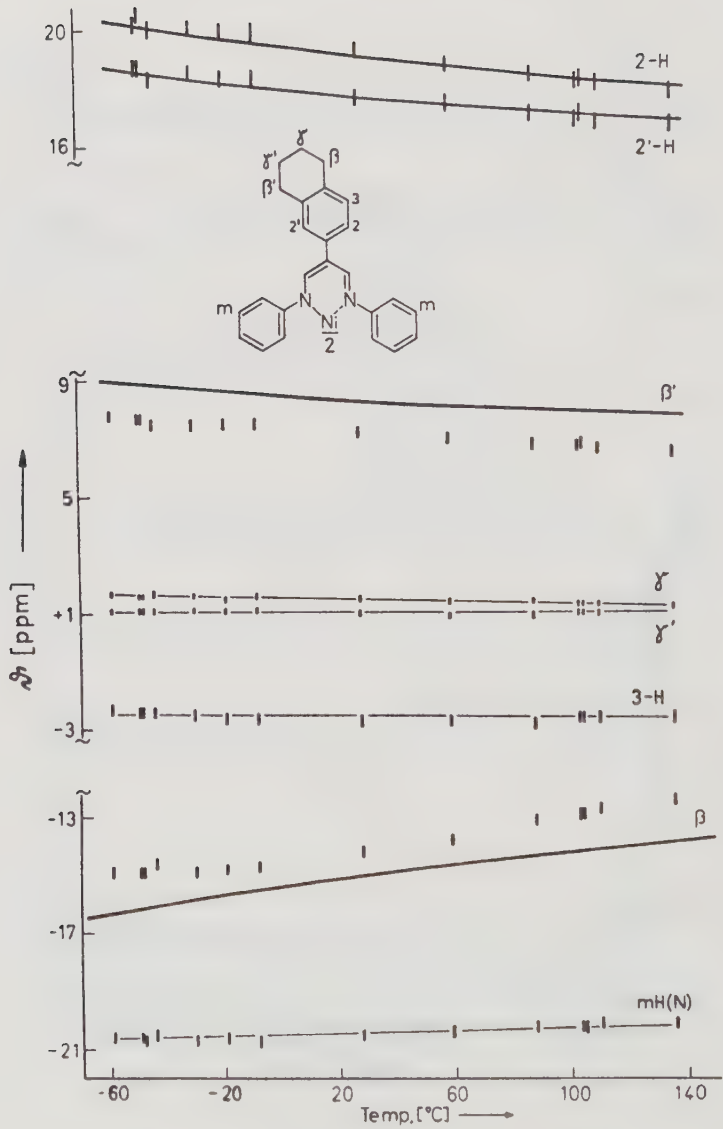


Abb. 29. Reduzierte Verschiebungen δ_i von $\underline{3pp}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

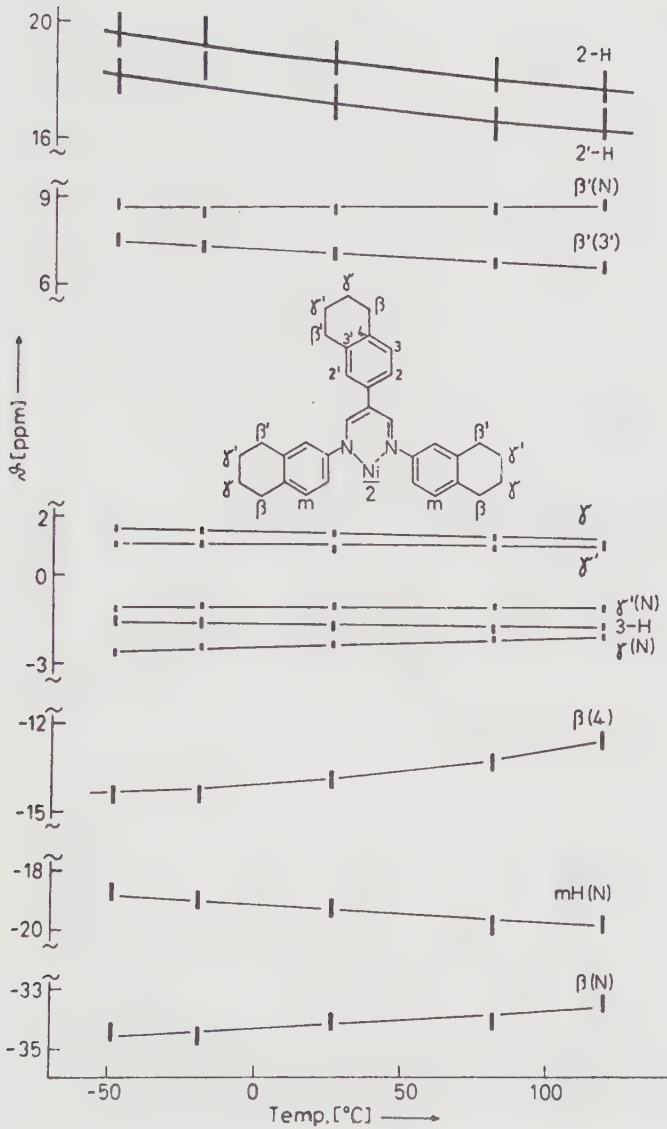
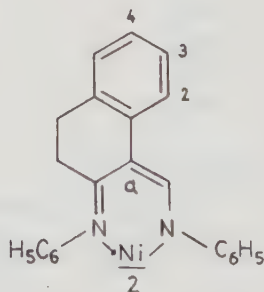
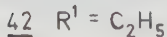
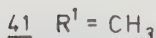
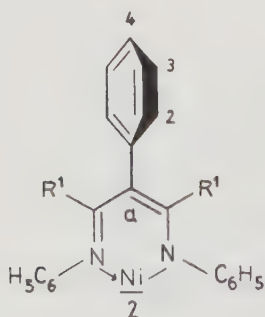


Abb. 30. Reduzierte Verschiebungen δ_1 von **3qq** in Abhängigkeit von der Temperatur

8.2 Simulation der Temperaturabhängigkeit

Die temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen müßten sich mit einem zur Simulation der Alkyl-Verschiebungen analogen Ansatz berechnen lassen, weil die Spinübertragung sowohl auf den Alkyl- als auch auf den Phenyl-Rest mit derselben Modellvorstellung erklärbar ist (s. Kapitel 5). Die Potentialkurve der Phenyl-Rotation wird als $\sin^2$ -Typ angenommen. Beim Diederwinkel $\theta = 0^\circ$ (s. 32) besitzt das System die maximale Konjugationsenergie. Allerdings verschiebt sich das Energieminimum wegen der sterischen Repulsion der 2-Wasserstoffe und der "Aldehyd-Wasserstoffe" des Chelattrings um wenige Winkelgrade. Das Energiemaximum wird bei $\theta = 90^\circ$ erreicht, wo die Konjugationsenergie verloren gegangen ist. Die Potentialfunktion entspricht somit Gleichung (15) für den sekundären Alkylrest mit $\theta_{\max} = 90^\circ$ und θ_0 um 0° .

Die Temperaturabhängigkeit im C^a -gebundenen Phenyl ist viel weniger ausgeprägt als für α -Alkyl- β -Wasserstoff. Dies hat zur Folge, daß die erforderlichen Parameter in einem nicht so scharf definierten Bereich gewählt werden können. Die Parameter ψ_0 und ψ_2 werden daher am besten an geometrisch ausgezeichneten Modellverbindungen eingegrenzt, um möglichst realistische Werte zu erhalten. A. Weiß⁹⁴⁾ hat zu diesem Zweck die Komplexe 41 bis 43 auf einem neuen Syntheseweg hergestellt.



Sterische Gründe erzwingen in 41 und 42 Orthogonalität ($\theta_0 \approx 90^\circ$) von Chelatring und an C^a -gebundenem Phenyl. Bei dem als Modell vergleichbaren 1-Phenyl-2,4,6-trimethyl-pyridinium-perchlorat beträgt die Verdrehung $\theta = 83.5^\circ$.¹¹¹⁾ Die Verschiebungen in der C^a -Phenylgruppe von 41 und 42 sind wesentlich geringer als in 3aa-qq (s. Tabelle 6), denn der winkelabhängige Verschiebungsanteil kann hier wegen $\cos^2 \theta_0 \approx 0$ nur wenig beitragen. Diese Verschiebungen stellen somit experimentelle Näherungswerte für δ_0 dar.

Die C^a -Phenylgruppe wird in 43 durch die Verbrückung sicher nahezu koplanar gehalten. Im verwandten 4,5,9,10-Tetrahydropyren betragen nämlich die Interplanarwinkel 0° oder 17° .¹¹²⁾ Die gegen 3aa-qq erheblich vergrößerten Verschiebungen (s. Tabelle 6) sind ein Beweis für die Verbesserung der Spindelokalisierung bei Koplanarität. Bei exakt koplanarer Anordnung würde mit $\cos^2 0 = 1$ in 43 die maximal mögliche Summe der winkelunabhängigen und winkelabhängigen Verschiebungsanteile δ_0 und δ_2 erreicht.

Tabelle 6. Reduzierte Verschiebungen δ_1 der Aromatenprotonen in beweglichen und starren Phenylgruppen

Komplex	δ [ppm]		
	2-H	3-H	4-H
<u>3aa</u> [a]	+18.0	-2.7	+14.6
<u>41</u> 94)	+9.5	-1.3	+3.4
<u>42</u> 94)	+9.8	-0.85	+3.4
ESR [b]	9.5	0.95	+3.4 [c]
ESR [d]	8.99	9.98	+3.4 [c]
<u>43</u> 94)	+23.0	-3.0	+20.5
		-1.5	

[a] bei 25°C

[b] Relative Verschiebungen aus ESR-Kopplungskonstanten des 9-Phenyl-10-selenaxanthyl-Radikals berechnet.¹¹³⁾

[c] normiert auf (4-H) von 41 und 42

[d] Relative Verschiebungen aus ESR-Kopplungskonstanten des Di-tert.-butyl-benzyl-Radikals 47b.¹¹⁴⁾

Mit Kenntnis der limitierenden Parameter ist nun die quantitative Erklärung der anomalen Temperaturabhängigkeit möglich. Die berechneten (SHIFT 2⁹⁰) Parameter, mit denen sich die experimentellen Temperaturkurven am besten wiedergeben lassen, sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Wiederum geben die Schwankungen an, welche Abweichung eines Parameters durch Variation der übrigen aufgefangen werden kann. Die Reproduktion der Temperaturkurven gelingt mit Ausnahme von 300 und der 2'-Verschiebung von 3pp für alle Komplexe 3aa-qq befriedigend durch die Werte $\delta_0 = 4.65 \pm 1.0$ ppm und $\delta_2 = 18.0 \pm 3.0$ ppm für die 2-Wasserstoffe und $\delta_0 = 1.90 \pm 0.8$ ppm und $\delta_2 = 17.0 \pm 2.0$ ppm für die 4-Wasserstoffe.

Die 2- und 4-Verschiebungen im Komplex 43 stimmen also tatsächlich sehr gut mit der Summe $\delta_0 + \delta_2$ überein.

Im Parameter δ_2 steckt kein Beitrag der Pseudo-Kontaktverschiebung, denn bei einer Rotation des Phenyls ändert sich die Lage der Phenylwasserstoffe relativ zur vermutlichen magnetischen Hauptachse nicht. Wegen der Übereinstimmung mit den aus ESR-Kopplungskonstanten des 9-Phenyl-10-selenaxanthyl-Radikals¹¹³⁾ mit orthogonaler Phenylgruppe errechneten Verschiebungen (s. Tabelle 6) scheint auch δ_0 davon frei zu sein.

8.3 Diskussion

Die zur Berechnung der Temperaturkurven verwendeten Parameter müssen wie in den Kapiteln 6 und 7 an theoretischen und experimentellen Kriterien auf Vereinbarkeit geprüft werden.

8.3.1 Theorie

Die Spindichte-Verteilung im π -HOMO 44, nicht aber im LUMO 46, der C^a-gebundenen Phenylgruppe von 3aa ähnelt der im Benzyl-Radikal 45,¹⁴⁹⁾ wovon eine zu 23 analoge Spindichte-Berechnung erzeugt. Sowohl 23 als auch 44 geben nur die Vorzeichen, aber nicht die Beträge der reduzierten Verschiebungen korrekt wieder; allerdings ist die Diskrepanz zwischen experimentellen und berechneten Werten in 44 geringer als in 23. Durch die Übertragung negativer Spindichte aus dem Liganden auf das Nickelatom (Pauli-Prinzip) verbleibt ein geringer Überschuß positiver Spindichte im Liganden.

Tabelle 7. Parameter θ_0 und θ_2 nach Gleichung (14) für die berechneten Kurven der Abbildungen 17 bis 30.

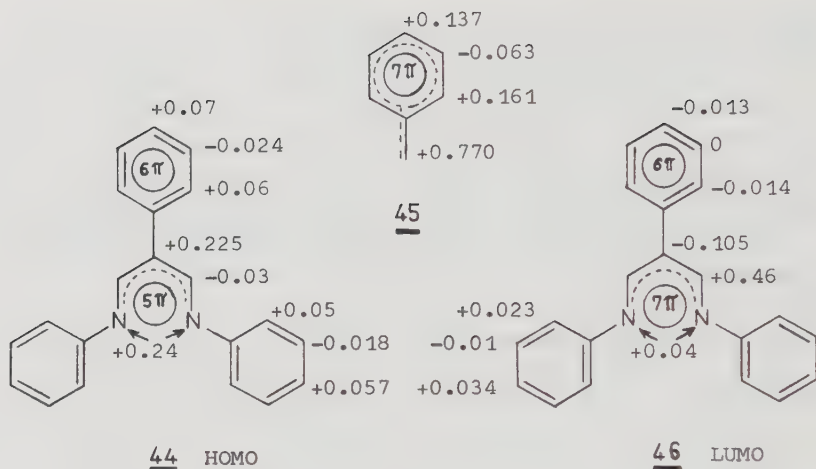
$$V_2 = 1,3 (\pm 0,2) \text{Kcal/Mol und } \theta_0 = 5^\circ (\pm 5^\circ)$$

Komplex	θ_0 (2H) $\pm 1\text{ppm}$	θ_2 (2H) $\pm 3\text{ppm}$	θ_0 (4H) $\pm 0.5\text{ppm}$	θ_2 (4H) $\pm 2\text{ppm}$	θ_0 (3H) $\pm 0.5\text{ppm}$	θ_2 (3H) $\pm 1\text{ppm}$
<u>3aa</u>	4.65	18.0	1.95	17.0		
<u>3ee</u>	4.95	17.5	1.65	17.0		
<u>3ff</u>	5.0	18.0	2.35	17.0		
<u>3gg</u>	5.25	18.0	2.65	17.0		
<u>3hh</u>	5.55	17.5	2.55	17.0		
<u>3ii</u>	5.7	18.0	2.75	16.0		
<u>3jj</u>	3.5	19.5	0.5 [a]	-14.0 [a]		
<u>3kk</u>	3.8	19.5	0.15 [a]	-14.0 [a]		
<u>3ll</u>	4.25	19.0	2.8	16.0	1.1 [b]	6.5 [b]
<u>3mm</u>	4.05	19.0	0.5 [c]	-7.0 [c]		
<u>3nn</u>	4.05	19.0	0.5 [c]	-7.0 [c]		
<u>3oo</u>	1.5	23.0				
<u>3pp</u>	4.35 2.75	18.0 22.0	0.5 [c]	-21.0 [c]	1.1 [c]	9.75 [c]
<u>3qq</u>	3.95 5.35	18.0 18.0				

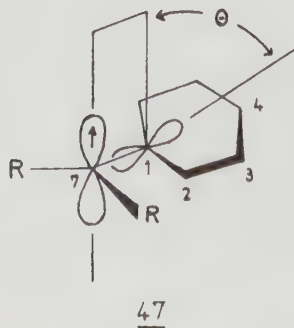
[a] 4-Methylgruppen

[b] 3-Methylgruppen

[c] Methylengruppen



47a sollte sich als Modell zur Untersuchung der Spindichte-Übertragung von einer äußeren "Spinquelle" in einen aromatischen Ring eignen. Bei einer Rotation oder Torsion um die C^7-C^1 -Achse wird die π - σ -Separation aufgehoben, sodaß bei der Berechnung der nunmehr winkelabhängigen Spindichten sowohl π - als auch σ -Elektronen berücksichtigt werden müssen. Die beispielsweise mit dem INDO-Verfahren für 47a berechneten Spindichten dürfen jedoch nicht direkt mit den reduzierten Verschiebungen in 3aa verglichen werden, denn die Spindichte an C^7 , der äußeren Spinquelle in 47a, ist selbst winkelabhängig. ^{115,116)} Man findet an C^7 hohe Spindichte für $\theta = 90^\circ$, wenn das spintragende Orbital in der Ringebene liegt, während ein merklicher Teil dieser Spindichte von



47a R = H
47b R = $t\text{-C}_4\text{H}_9$

C^7 in den Ring abfließt, wenn maximale Überlappungsmöglichkeit für die $2p_z$ -Orbitale an C^1 und C^7 bestehen ($\theta = 0^\circ$). 3aa dagegen besitzt an C^a eine äußere Spinquelle konstanter Größe, weil in den Komplexen 3 die von C^a abfließende Spindichte aus dem großen "Spinreservoir" des Nickelatoms ergänzt werden kann (Hypothese 1). Eine konstante Spinquelle im Benzyl-Radikal 47a kann näherungsweise simuliert werden, wenn man die winkelabhängigen Spindichten im aromatischen Ring auf die exocyclische Spinquelle normiert. Die berechneten INDO-Elektron- ^{13}C - und Elektron- ^1H -Kopplungskonstanten $a_i^{115)}$ sind (nach Gleichung 10) zu den Spindichten proportional. a_7^C stellt also ein Maß für die Spindichte an C^7 dar. Die gewünschte Normierung auf konstante äußere Spinquelle (C^7) erhält man einfach durch Division aller a_i bei einem bestimmten Winkel θ durch a_7^C . Die Abhängigkeit dieser modifizierten, relativen Elektron-Kern-Kopplungskonstanten von $\cos^2\theta$ ist in Abb. 31 dargestellt. Wie man sieht, folgen insbesondere die relativen Kopplungskonstanten - und damit die Spindichten - der aromatischen Protonen recht genau dem $\cos^2\theta$. a_2^H und a_4^H verlaufen exakt und a_3^H nahezu linear (s. Abb. 31). Der Ansatz zur Berechnung der Temperaturkurven nach den Gleichungen (14) und (16) erscheint damit gerechtfertigt. So kann man aus Abb. 31 die in den Gleichungen (18) bis (20) zahlenmäßig wiedergegebenen INDO-Winkelabhängigkeiten für die relativen Verschiebungen der 2-, 3- und 4-Protonen entnehmen.

$$2\text{-H: } \delta = +5.25 + 14.8 \cos^2\theta \quad (18)$$

$$3\text{-H: } \delta = -7.4 - 3.9 \cos^2\theta \quad (19)$$

$$4\text{-H: } \delta = +0.6 + 17.0 \cos^2\theta \quad (20)$$

Hierbei wurde $\delta_2(4\text{-H})$ auf den Wert 17.0 normiert, um einen numerischen Vergleich mit den empirischen Parametern für 3aa (Tabelle 7) zu erleichtern.

Für die 3-Protonen wird richtig Tieffeld-Verschiebung vorausgesagt (Gleichung 19), jedoch etwa um den Faktor drei zu groß (s. Abb. 17). Die INDO-Spindichte des 3-Wasserstoffs von 47a für koplanare Anordnung $^{115)}$ ist ungefähr doppelt so groß wie die experimentelle. $^{117)}$ Diese Übertreibung der negativen Spindichte

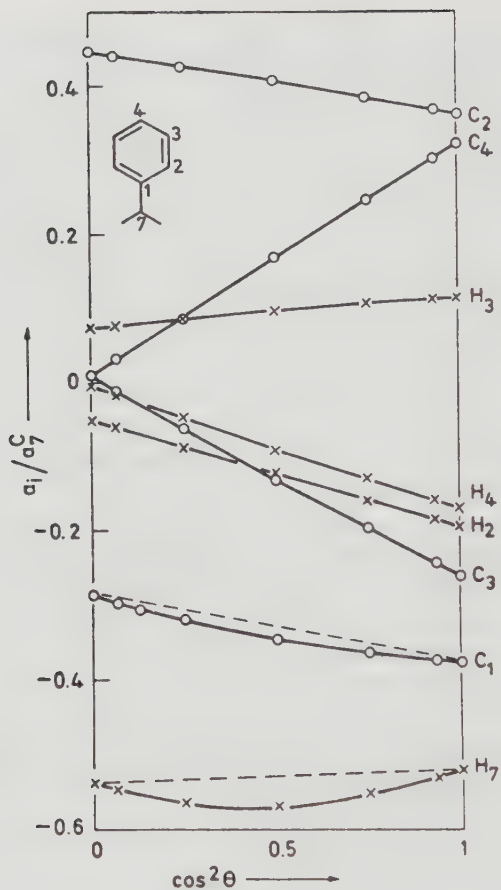


Abb. 31. Relative Kopplungskonstanten des Benzyl-Radikals 47a nach Normalisierung auf konstantes a_7^C in Abhängigkeit von $\cos^2 \theta$

scheint ein typischer Fehler des INDO-Verfahrens zu sein, denn ähnliche Diskrepanzen der experimentellen und theoretischen Daten wurden auch an Nitroxid-Radikalen beobachtet. ¹¹⁶⁾

Das experimentelle Verhältnis der Spindichten 4-H : 2-H im Benzyl-Radikal 47a läßt sich ebenfalls nicht exakt reproduzieren. Auch unser empirischer Parameter ν_2 (+18.0ppm) des 2-Wasserstoffs paßt nicht gut zu der INDO-Vorhersage in Gleichung (18). Die

empirischen δ_{O} -Werte, nämlich für 2-H +4.65ppm und für 4-H +1.85 ppm, sind allerdings in Gleichung (18) bzw. (20) recht gut getroffen.

Im ca. 90° verdrillten Di-tert.-butylbenzyl-Radikal 47b ¹¹⁴⁾ beträgt das 4 : 2 - Verhältnis der ESR-Kopplungskonstanten 0,378 (s. Tabelle 6). Da hier nur der winkelunabhängige Beitrag wirksam sein sollte, stellt dieses Verhältnis einen unabhängigen, experimentellen Kontrollwert für das Verhältnis $4-\delta_{\text{O}}/2-\delta_{\text{O}}$ dar. Es ergibt sich zu 0,374, stimmt also ausgezeichnet mit dem experimentellen Verhältnis überein. Im gleichen Bereich liegen auch die 4 : 2 - Verhältnisse der reduzierten Verschiebungen von 41 (0,358) und 42 (0,347), während das entsprechende Verhältnis der INDO-Kopplungskonstanten für 90° Verdrillung nur 0,116 beträgt.

8.3.2 Vergleich der Barriere V_2 und des Ruhewinkels θ_0 mit Modellverbindungen

Ein bezüglich Potentialkurve, Barriere und Ruhewinkel mit 3aa vergleichbares Modell-Molekül ist Biphenyl. Die π -Elektronenenergie folgt dem $\cos^2\theta$ mit Ruhelage $\theta = 0^\circ$. ¹¹⁸⁻¹²⁰⁾ Eine Berücksichtigung der nichtbindenden Wechselwirkungen führt zu einem zusätzlichen, größeren ^{118,121)} oder kleineren ^{118,120,122,123)} Energiemaximum bei $\theta = 0^\circ$; zugleich soll sich θ_0 auf 30 bis 40° verschieben. Der $\sin^2$ -Potentialansatz erscheint als vernünftige Näherung, weil die theoretischen Energiekurven im Bereich der Minima einen derartigen Verlauf zeigen und die untersten, am stärksten bevölkerten Torsionsniveaus den größten Beitrag zu den temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen liefern. Im Kristall ist Biphenyl planar und fast spannungsfrei. ¹²⁴⁻¹²⁶⁾ In Lösung werden Interplanarwinkel zwischen 0° und 40° , ¹²⁷⁻¹³⁴⁾ für die Gasphase sogar 45° mit einer Schwingungsamplitude von $\pm 18^\circ$ angegeben. ¹³⁵⁻¹³⁷⁾ Dies spricht für einen sehr flachen Potentialverlauf und ist in Einklang mit unserer niedrigen Barriere. Die theoretischen Barrieren schwanken zwischen 1 und 16 Kcal/Mol mit Häufung um 2 bis 4Kcal/Mol. Experimentelle Abschätzungen mit 1 bis 2Kcal/Mol ^{84,138)} sind recht unzuverlässig. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der 2- und 4-Verschiebungen schließt einen Ruhewinkel $\theta_0 = 45^\circ$ für 3aa-qq aus, denn die re-

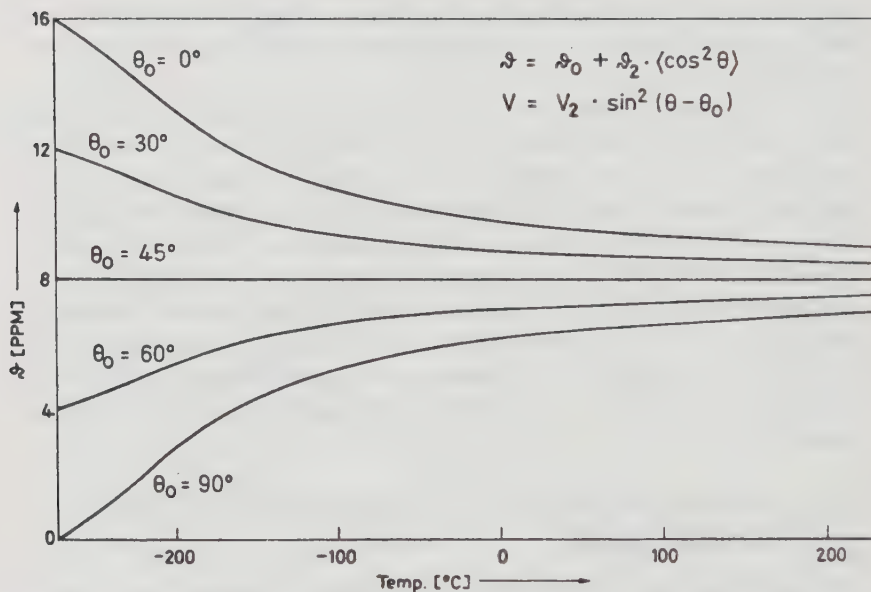


Abb. 32. Vollständige theoretische Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen δ für mehrere Ruhewinkel θ_0 .

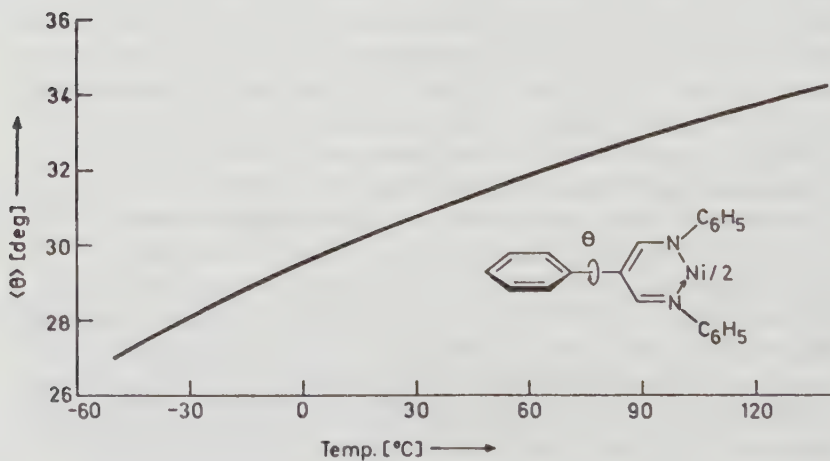


Abb. 33. Scheinbare Interplanarwinkel $\langle \theta \rangle$ der Phenyl-Rotation in 3aa als Funktion der Temperatur

empirischen δ_{O} -Werte, nämlich für 2-H +4.65ppm und für 4-H +1.85 ppm, sind allerdings in Gleichung (18) bzw. (20) recht gut getroffen.

Im ca. 90° verdrehten Di-tert.-butylbenzyl-Radikal 47b ¹¹⁴⁾ beträgt das 4 : 2 - Verhältnis der ESR-Kopplungskonstanten 0,378 (s. Tabelle 6). Da hier nur der winkelunabhängige Beitrag wirksam sein sollte, stellt dieses Verhältnis einen unabhängigen, experimentellen Kontrollwert für das Verhältnis $4-\delta_{\text{O}}/2-\delta_{\text{O}}$ dar. Es ergibt sich zu 0,374, stimmt also ausgezeichnet mit dem experimentellen Verhältnis überein. Im gleichen Bereich liegen auch die 4 : 2 - Verhältnisse der reduzierten Verschiebungen von 41 (0,358) und 42 (0,347), während das entsprechende Verhältnis der INDO-Kopplungskonstanten für 90° Verdrehung nur 0,116 beträgt.

8.3.2 Vergleich der Barriere V_2 und des Ruhewinkels θ_0 mit Modellverbindungen

Ein bezüglich Potentialkurve, Barriere und Ruhewinkel mit 3aa vergleichbares Modell-Molekül ist Biphenyl. Die π -Elektronenenergie folgt dem $\cos^2\theta$ mit Ruhelage $\theta = 0^\circ$. ¹¹⁸⁻¹²⁰⁾ Eine Berücksichtigung der nichtbindenden Wechselwirkungen führt zu einem zusätzlichen, größeren ^{118,121)} oder kleineren ^{118,120,122,123)} Energiemaximum bei $\theta = 0^\circ$; zugleich soll sich θ_0 auf 30 bis 40° verschieben. Der $\sin^2$ -Potentialansatz erscheint als vernünftige Näherung, weil die theoretischen Energiekurven im Bereich der Minima einen derartigen Verlauf zeigen und die untersten, am stärksten bevölkerten Torsionsniveaus den größten Beitrag zu den temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen liefern. Im Kristall ist Biphenyl planar und fast spannungsfrei. ¹²⁴⁻¹²⁶⁾ In Lösung werden Interplanarwinkel zwischen 0° und 40° , ¹²⁷⁻¹³⁴⁾ für die Gasphase sogar 45° mit einer Schwingungsamplitude von $\pm 18^\circ$ angegeben. ¹³⁵⁻¹³⁷⁾ Dies spricht für einen sehr flachen Potentialverlauf und ist in Einklang mit unserer niedrigen Barriere. Die theoretischen Barrieren schwanken zwischen 1 und 16 Kcal/Mol mit Häufung um 2 bis 4Kcal/Mol. Experimentelle Abschätzungen mit 1 bis 2Kcal/Mol ^{84,138)} sind recht unzuverlässig. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der 2- und 4-Verschiebungen schließt einen Ruhewinkel $\theta_0 = 45^\circ$ für 3aa-qq aus, denn die re-

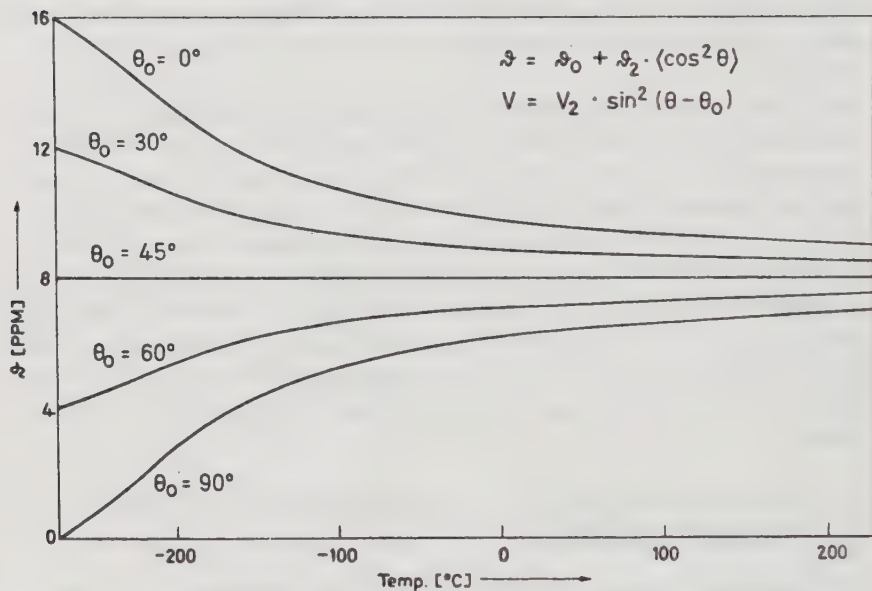


Abb. 32. Vollständige theoretische Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen Δ für mehrere Ruhewinkel θ_0

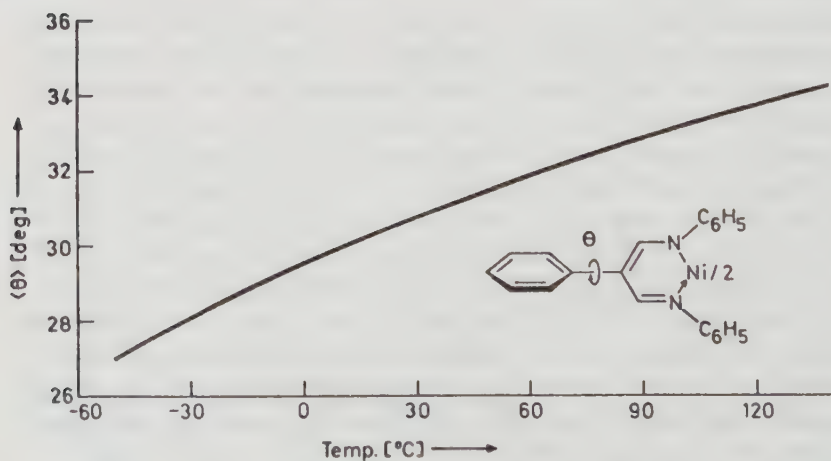


Abb. 33. Scheinbare Interplanarwinkel $\langle \theta \rangle$ der Phenyl-Rotation in 3aa als Funktion der Temperatur

duzierten Verschiebungen müßten in diesem Fall, ebenso wie bei freier Rotation, temperaturunabhängig sein. Dies zeigen die vollständigen theoretischen Temperaturabhängigkeiten in Abbildung 32 mit einem typischen Parametersatz. Die Diskrepanz der Literaturangaben mit unserem niedrigen θ_0 löst sich, wenn man mit den Parametern der Tabelle 7 über $\langle \cos^2 \theta \rangle$ in Gleichung (14) die scheinbaren Interplanarwinkel $\langle \theta \rangle$ berechnet. Man kann ihre Temperaturabhängigkeit aus Abbildung 33 entnehmen. Für Raumtemperatur ($+25^\circ$) ergibt sich $\langle \theta \rangle$ zu 30° und steigt mit der Temperatur an. Dies erklärt zwanglos die große Schwingungsamplitude der Elektronenbeugung ¹³⁷⁾ und läßt daher vermuten, daß die in Lösung früher angegebenen Werte ebenfalls scheinbare Interplanarwinkel $\langle \theta \rangle$ darstellen, aber nicht wirkliche Ruhewinkel. Das hohe Auflösungsvermögen unserer konformationsanalytischen Methode wird in Abbildung 33 somit erneut demonstriert.

Experimentelle Hinweise auf diese Erscheinung sind von den meisten Autoren nicht beachtet worden. Die UV-Absorption des Biphenyls verschiebt sich bei Temperaturerhöhung wegen abnehmender Konjugation ins Kurzwellige. ^{139,140)} Die Temperaturabhängigkeit der Konjugation im Grundzustand läßt sich mittels IR- und Raman-Untersuchungen qualitativ nachweisen; ¹⁴¹⁾ die Winkelabschätzungen stimmen mit denen der Abbildung 33 gut überein. Die starke thermische Anregung der Biphenyl-Rotation geht auch aus theoretischen Überlegungen ¹⁴²⁾ und der effektiven D_{2h} -Symmetrie bei der IR-Analyse ¹³⁸⁾ hervor.

8.3.3 Gleichzeitige Phenyl- und Alkyl-Rotation in den substituierten Komplexen 3jj-qq

Spindichte, die in den Komplexen 3jj-qq aus dem Chelatring auf die β -Wasserstoffatome der Alkylphenyl-Substituenten gelangt, wird zweifach moduliert: erstens durch die Rotation oder Torsion des an C^a gebundenen Phenyls ("Phenyl-Rotation") um die C-C-Bindung zum Chelatring und zweitens durch Rotation oder Torsion der Alkylgruppen ("Alkyl-Rotation") um die C-C-Bindung zur C^a -gebundenen Phenylgruppe (s. 40). Zum anomalen Temperaturverlauf der 3- oder 4- CH_3 -Verschiebungen steuert nur die Phenyl-Rotation bei, weil die Alkyl-Rotation für frei rotierende Methylgruppen keine Temperaturabhängigkeit bewirkt, wie aus den 3-Methyl-Verschiebungen von 3f zu ersehen ist (Abbildung 1).

Mit dem Ansatz der Phenyl-Rotation nach Kapitel 8.2 müssen sich deshalb die Verschiebungen der 3-Methylgruppen in 3ll und der 4-Methylgruppen in 3jj und 3kk reproduzieren lassen. Die Simulation (Parameter in Tabelle 7) gelingt gut, wovon die Abbildungen 23 für 3jj, 24 für 3kk und 25 für 3ll mit den stark ausgezogenen Linien durch die Methyl-Verschiebungen überzeugen. δ_0 (+0.4ppm) der 4-Methylgruppe stimmt sehr gut mit der 4-Methyl-Verschiebung (+0.6ppm) des Mesitylrests im 3-Mesitylacetylaceton-dianil-Nickelkomplex⁹⁴⁾ überein, wo die sterisch erzwungene Orthogonalität von Mesitylgruppe und Chelatring einen winkelabhängigen Verschiebungsanteil ausschließt.

Den Abbildungen 26, 27 und 29 entnimmt man, daß die reduzierten Verschiebungen der β -CH₂-Protonen mit steigender Temperatur dem Betrag nach abnehmen. Dies entspricht noch immer dem charakteristischen Temperaturgang der Phenyl-Rotation (vergl. z.B. die 2-Verschiebung von 3mm in Abbildung 26). Die Phenyl-Rotation prägt also den Temperaturgang auch dann, wenn zusätzlich Alkyl-Rotation stattfindet. Die reduzierten β -CH₂-Verschiebungen in den Komplexen 3mm, 3nn und 3pp sollten sich daher wenigstens näherungsweise mit dem Modell der rotierenden Phenylgruppe simulieren lassen. Dazu stelle man sich vor, die Alkyl-Rotation sei eingefroren. Die Diederwinkel θ der β -CH₂-Gruppen betragen, auf ihre Spinquelle in der C^a-Phenylgruppe bezogen, für 3mm und 3nn ca. 60° und für 3pp ca. 30° (in Analogie zu Kapitel 6.2). δ_0 der Methylgruppe müßte auch für die β -CH₂-Gruppe gelten; δ_2 sollte sich im Vergleich zu Methyl ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$) für $\theta = 60^\circ$ um 50% verringern und für $\theta = 30^\circ$ um 50% erhöhen. Mit diesen Parametern (s. Tabelle 7) wurden die starken Kurvenzüge in den Abbildungen 26, 27 und 29 berechnet. Die Steigung dieser Kurven trifft den experimentellen Verlauf gut. An der Differenz zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungen erkennt man den fehlenden Anteil der Alkyl-Rotation (bzw. Alkyl-Torsion in 3pp).

Wäre die Spinquelle im Phenyl an C⁴ konstant, so ließe sich das Modell für rotierende primäre Alkylgruppen aus Kapitel 6.1 zur Simulation der temperaturabhängigen β -CH₂-Verschiebungen von 3mm und 3nn heranziehen. Eine konstante Spinquelle an C⁴ könnte man vortäuschen, wenn es gelänge, die durch Phenyl-Rotation hervorgerufene Modulation dieser Spindichte zu kompensieren. Dies ist rechnerisch auf folgendem Weg möglich.

Nach Gleichung (12) sind Spindichten ρ_i und experimentelle Verschiebungen δ_i einander proportional. Über Gleichung (14) ist ρ_i also auch eine Funktion des temperaturabhängigen Erwartungswertes $\langle \cos^2 \Theta_{Ph} \rangle_T$, wobei Θ_{Ph} der Interplanarwinkel zwischen Phenyl- und Chelatring sei. Folglich verhalten sich die Spindichten auf den β -Protonen der 4-Methylgruppe bei Interplanarwinkeln $\Theta_{Ph} = 0^\circ$ und $\langle \Theta_{Ph} \rangle_T$ wie die entsprechenden Verschiebungen $\delta_{CH_3}^{CH_3}$ (bei $\Theta_{Ph} = 0^\circ$; also hypothetisch!) und $\delta_T^{CH_3}$ (experimentell), siehe Gleichung (21).

$$\frac{\rho \text{ bei } \Theta_{Ph} = 0^\circ}{\rho \text{ bei } \langle \Theta \rangle_T} = \frac{\delta_{CH_3}^{CH_3} \text{ bei } \Theta_{Ph} = 0^\circ}{\delta_T^{CH_3}} \approx \frac{\delta_O^{CH_3} + \delta_2^{CH_3}}{\delta_T^{CH_3}} \quad (21)$$

Wegen $\Theta_{Ph} = 0^\circ \approx \Theta_O = 5^\circ$ (Ruhewinkel der Phenyl-Rotation) ist $\delta_{CH_3}^{CH_3}$ im Zähler der Gleichung (21) praktisch gleich $\delta_O^{CH_3} + \delta_2^{CH_3}$. Multipliziert man die β -Verschiebungen $\delta_T^{CH_3}$ der 4-Methylgruppe mit dem Verhältnis der Verschiebungen aus Gleichung (21), so erhält man natürlich für alle Temperaturen denselben Wert. Durch diese rechnerische Eliminierung der Phenyl-Rotation hat man vorgetäuscht, daß Spindichte von C^a des Chelatrings unmoduliert in die 4-Stellung des Phenyls gelangt und von dort auf die β -Wasserstoffe der 4-Methylgruppe. Die β -Verschiebung einer frei rotierenden Methylgruppe ist ja wegen $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$ temperaturkonstant, wie schon die 3-Methylgruppe von 3f gezeigt hat. Durch Multiplikation mit dem Verschiebungsverhältnis aus Gleichung (21) kann man also die Phenyl-Rotation "mathematisch einfrieren".

Aus der experimentellen β -Verschiebung $\delta_T(\beta-CH_2)$ einer CH_2 -Gruppe entfernt die gleiche Multiplikation mit dem Verschiebungsverhältnis aus Gleichung (21) ebenfalls den Einfluß der Phenyl-Rotation. Die anomale Temperaturabhängigkeit der so "bereinigten β -Verschiebung" $\delta_T^*(Alk)$ (Gleichung 22) ist dann nur noch der Alkyl-Rotation zuzuschreiben. Sie läßt sich infolgedessen mit dem in Kapitel 6.1 verwendeten Verfahren berechnen.

In Gleichung (22) ist $\Theta(Alk)$ der Diederwinkel zwischen β -CH-Bindung und der Achse des $2p_z$ -Orbitals an C^4 des Phenyl-Substituenten. Die Barrieren V_2 und die Ruhewinkel $\Theta_O(Alk)$ für primäre

$$\begin{aligned} \delta_T^*(\text{Alk}) &= \delta_T^*(\text{B-CH}_2) \cdot \frac{\delta_{\text{O}}^{\text{CH}_3} + \delta_2^{\text{CH}_3}}{\delta_T^{\text{CH}_3}} \\ &= \delta_{\text{O}}^*(\text{Alk}) + \delta_2^*(\text{Alk}) \cdot \cos^2 \theta(\text{Alk}) \end{aligned} \quad (22)$$

Alkyl-Substituenten (s. Tabelle 4) sind aus Kapitel 6.1 bekannt. $\delta_{\text{O}}^*(\text{Alk})$ und $\delta_2^*(\text{Alk})$ leitet man aus den Parametern zur Simulation der temperaturabhängigen 4-Methyl-Verschiebungen ab. $\delta_{\text{O}}^*(\text{Alk})$ lassen wir für die bereinigte Alkyl-Rotation praktisch unverändert, setzen hingegen $\delta_2^*(\text{Alk}) = 2\delta_2^{\text{CH}_3}$, weil $\delta_2^{\text{CH}_3}$ der frei rotierenden Methylgruppe (wegen $\cos^2 \theta = 0.5$) nur die Hälfte des maximal möglichen winkelabhängigen Anteils erfaßt.

Mit den Parametern $\delta_{\text{O}}^*(\text{Alk}) = -0.9\text{ppm}$, $\delta_2^*(\text{Alk}) = -28.0\text{ppm}$, $\theta_{\text{O}} = 60^\circ$ und $V_2 = 3,7\text{Kcal/Mol}$ läßt sich die um die Phenyl-Rotation bereinigte Temperaturkurve für 3nn recht gut (Abbildung 34) und für 3mm schlechter reproduzieren. Lediglich der negative Wert von $\delta_{\text{O}}^*(\text{Alk})$ paßt nicht zu den bisher gefundenen Werten um $+0.5\text{ppm}$. Die Simulation gelingt aber auch mit $\delta_{\text{O}}^*(\text{Alk}) = +0.2\text{ppm}$, $\delta_2^*(\text{Alk}) = -32.0\text{ppm}$ und $V_2 = 4,0\text{Kcal/Mol}$ nahezu gleich gut. Angesichts der vielfältigen Datenmanipulation, die in den "bereinigten Verschiebungen" steckt, verwundert es nicht, daß diese Parameter nicht mehr ganz der Erwartung entsprechen.

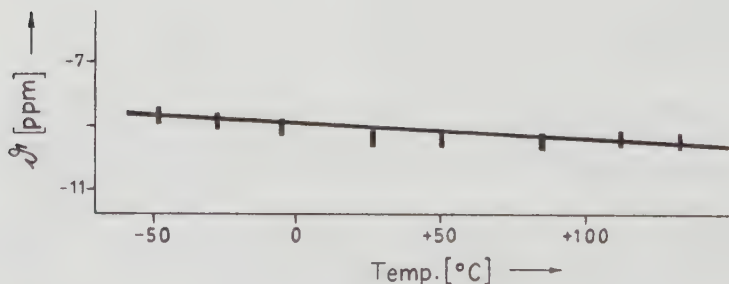


Abb. 34. "Bereinigte reduzierte Verschiebungen" $\delta_T^*(\text{Alk})$ der B-CH₂-Gruppen von 3nn in Abhängigkeit von der Temperatur

8.4 Zusammenfassung

Mit den Parametern der Tabelle 7 ist eine Separation in winkelabhängige und winkelunabhängige Verschiebungsanteile möglich. Zur 4-Methylgruppe gelangen auf winkelabhängigem Wege je nach Torsionswinkel zwischen Phenyl- und Chelatring bis zu 96% der maximal möglichen Spindichte, zur 3-Methylgruppe bis zu 85%. Für das aromatische 4-Wasserstoffatom liefert der $\mathcal{H}_2$ -Anteil bis zu 90% der maximalen Spindichte. Den $\mathcal{H}_O$ -Anteil von +2ppm findet man bei den ϵ -Protonen gesättigter Substituenten wieder; die ϵ -Protonen sind vom spintragenden $2p_z$ -Orbital des Chelats gleich weit entfernt (s. Kapitel 12) wie das 4-ständige Proton.

Positive Werte und stetiges Abklingen mit der Entfernung von der Spinquelle erweisen sich als charakteristisch für weitreichende Verschiebungen (s. Kapitel 12). Die $\mathcal{H}_O$ -Werte der an C^a gebundenen Phenylgruppe zeigen das gleiche Verhalten, nämlich $\mathcal{H}_O(2-H) = +4.65$, $\mathcal{H}_O(3-CH_3) = +1.1$, $\mathcal{H}_O(4-H) = 1.85$ und $\mathcal{H}_O(4-CH_3) = +0.4\text{ppm}$.

Das Verhältnis der $\mathcal{H}_2$ -Anteile von 4-Methylgruppe und 4-Wasserstoff wäre mit dem Verhältnis der McConnell-Parameter ^{69,143)} $Q_{CH_3}^H/Q_H^H$ zu vergleichen, wenn $\mathcal{H}_2$ den durch das π -System übertragenen Verschiebungsanteil mißt. Q_1^H sind Wechselwirkungsparameter, welche die Elektron-Proton-Kopplungskonstanten a_1 aromatisch gebundener Methylgruppen oder Wasserstoffe mit der π -Spindichte am benachbarten sp^2 -Kohlenstoffatom verknüpfen. Lange Zeit fand man für dieses Verhältnis in Radikalen -1.25. Heute rechnet man nicht mehr mit einem allgemein gültigen Betrag. ¹⁴⁴⁾ Unser Q-Verhältnis von -0.82 liegt im Streubereich der bekannten Werte. ¹⁴⁴⁾

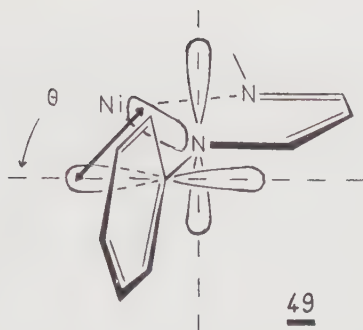
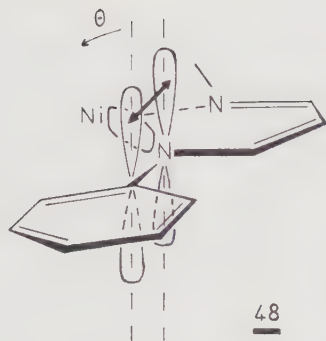
Die $\mathcal{H}_2$ -Anteile der Methylgruppen am Chelatring und in der 4-Stellung des Phenyls stehen im Verhältnis 7.15 : 1; die $\mathcal{H}_O$ -Anteile verhalten sich wie 30 : 1. Der Spindichtefluß wird durch eine konjugationsfähige Phenylgruppe also um ungefähr den Faktor 7 geschwächt, während bei aufgehobener Konjugation in verdrillten Systemen die Spinfortleitung um den Faktor 30 gehemmt wird.

9. Die Anilinogruppe (1- bzw. 5-Phenylgruppe)

9.1 Reduzierte Verschiebungen

An die Stickstoffatome des 1,5-Diazapentadienyl-Systems (s. 29) gebundene Phenylgruppen (=Anilinogruppen) sind in allen hier untersuchten Komplexen äquivalent. Die ^1H -NMR-Verschiebungen der o-, m- und p-Wasserstoffe folgen dem Curie-Gesetz, zeigen also keine anomale Temperaturabhängigkeit (vergl. Abb. 1 bis 9 und 12 bis 30). o- und p-Wasserstoffe sind feldaufwärts verschoben, m-Wasserstoffe feldabwärts, analog zur 3-Phenylgruppe. Wenigstens ein Teil dieser Verschiebungen kann dadurch erklärt werden, daß positive π -Spindichte vom Stickstoff in 1(5)-Stellung in die Anilinogruppe gelangt. Abweichend vom 3-Phenyl tritt das sehr breite ortho-Signal mit geringerer Hochfeldverschiebung auf als die para-Absorption. Die reduzierte Verschiebung der m-Wasserstoffatome ist sehr viel negativer als bei den m-Wasserstoffen der 3-Phenylgruppe. Die Lage dieser extrem stark verschobenen m-Wasserstoffe ist mit einer Schwankungsbreite von $\pm 1\text{ppm}$ nur ganz gering von Substituenten in anderen Positionen der Anilino-Gruppe und des Chelatrings abhängig. Diese Invarianz gegen Substitutions- und Temperaturänderung haben wir bereits früher als Indikator für magnetisch normales Verhalten der Komplexe im untersuchten Temperaturbereich verwendet: Jede Änderung der Metall-Ligand-Wechselwirkung wäre an der entsprechenden Änderung der m-Verschiebung leicht zu erkennen. Auf diesen Beobachtungen beruht Hypothese 2 (Seite 28).

Die Anilinogruppen können rotieren, wie noch gezeigt werden wird. Man müßte deshalb eigentlich eine Modulation der Spindichte-Übertragung vom Stickstoff in die Anilinogruppe durch temperaturabhängige Rotation oder Torsion um die N-C-Bindung erwarten (in Analogie zum 3-Phenyl). Daß die anomale Temperaturabhängigkeit nicht oder nur schwach ausgeprägt auftritt, kann folgende Gründe haben. Erstens könnte der Ruhewinkel ungefähr 45° betragen (vergl. Abbildung 32). Trotz Rotation wären dann die reduzierten Verschiebungen unabhängig von der Temperatur. Zweitens könnte Spindichte aus dem $2p_z$ -Orbital am Stickstoff und aus der N-Ni-Bindung in die Anilinogruppe fließen. Beide Orbitale besitzen zur Wechselwirkung mit den Anilinogruppen geeignete Symme-



trie. In den Formelbildern 48 und 49 sind die beiden Möglichkeiten durch Doppelpfeile symbolisiert.

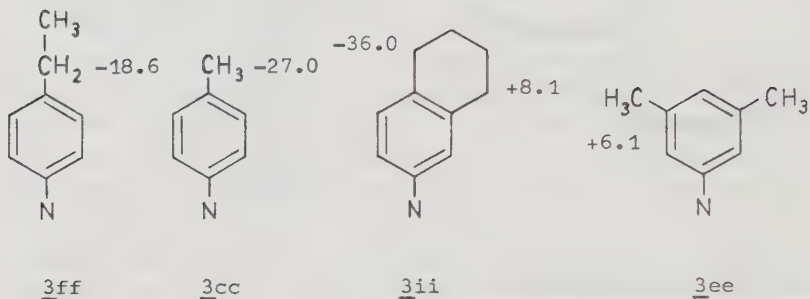
Sind die Beiträge aus beiden Überlappungen bei gleichem Vorzeichen vergleichbar groß, dann wird bei einer Verdrehung der Anilinogruppe an Überlappung des Typs 48 verloren, was an Überlappung des Typs 49 gewonnen wird. Allerdings fehlen uns zusätzliche experimentelle Stützen für diese spekulative Deutung.

Nach Modellbetrachtungen erscheint ein Ruhewinkel in der Nähe von 45° nicht unvernünftig, so daß möglicherweise beide Gründe zur Erklärung der praktisch normalen Temperaturabhängigkeit der Anilinogruppen heranzuziehen sind.

β -Methylengruppen in den substituierten Anilinogruppen der Komplexe 3ff, 3gg und 3ii zeigen wegen der Alkyl-Rotation erwartungsgemäß anomale Temperaturabhängigkeit (s. Abb. 19, 20 und 22). Dagegen sind die reduzierten β -Verschiebungen der Methylgruppen in 3cc, 3dd und 3ee aufgrund der freien Rotation temperaturkonstant.

Die β -Verschiebungen der Komplexe 3ff, 3cc und 3ii sollten sich um jeweils ein Viertel des winkelabhängigen Verschiebungsanteils unterscheiden. Die zugrunde liegende Idee wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits erläutert. Nach Eliminierung dieser anomalen Temperaturabhängigkeit der β - CH_2 durch Extrapolation auf -273° , wie in 50 notiert, erhält man als Mittelwert für die p-Stellung $\delta_2/4 = -8.7\text{ppm}$ und somit $\delta_2 = -34.8\text{ppm}$. Der winkelabhängige Verschiebungsanteil der p-Methylgruppe beträgt folglich $\delta_2/2 = -17.4\text{ppm}$. Die restliche Verschiebung von -9.6ppm stellt also den winkelunabhängigen Anteil dar.

Anilinogruppen der Komplexe



50

Für die m-Position ergibt sich aus 50 durch Vergleich von 3ii mit 3ee $\delta_2/4 = 2.0\text{ppm}$ und somit $\delta_2 = 8.0\text{ppm}$. Die reduzierte Verschiebung der m-Methylgruppe setzt sich infolgedessen aus $\delta_2/2 = 4.0\text{ppm}$ winkelabhängigem Anteil und 2.1ppm winkelunabhängigem Anteil zusammen.

Molin ¹⁴⁵⁾ versuchte an der Verbindung 3a die ungewöhnlich große Tieffeld-Verschiebung der m-Protonen durch eine Verdrillung der Anilinogruppen um 51° zu erklären. (Der Autor sprach nicht klar aus, ob er eine Verdrillung gegen die Chelat-Ebene meinte.) Er errechnete, daß der Anteil winkelabhängiger π -Spindichte an der m-Verschiebung nur 29% betrage und folgerte, daß Delokalisierung im σ -Gerüst den Rest der Verschiebung verursache. Diese Interpretation beruhte auf der Annahme, daß die Verschiebung der p-Protonen ausschließlich durch π -Spindichte erzeugt werde; ein winkelunabhängiger Anteil müßte daher dort fehlen.

Mit den soeben abgeleiteten σ -Beiträgen zu den Methylverschiebungen in p- und m-Stellung läßt sich Molins Analyse widerlegen: Unsere Analyse ergab eine winkelunabhängige Verschiebung von -9.6ppm an den β -Wasserstoffatomen in der p-Stellung. Wenn Spindichte auch außerhalb des π -Systems die p-Methylgruppen erreicht und eine zusätzliche Feldabwärts-Verschiebung induziert, dann sind Einflüsse dieses Spindichte-Übertragungsweges auch auf die dem Nickelatom näher liegenden aromatischen Protonen sehr wahr-

scheinlich. Möglicherweise ist dieser Effekt auch für die, verglichen mit dem Betrag der o- und p-Verschiebungen, außergewöhnlich große Tieffeld-Verschiebung der m-Wasserstoffe verantwortlich. Im Gegensatz zur 3-Phenylgruppe übertrifft in der Anilino-gruppe die Verschiebung der p-Protonen die der o-Protonen. Auch dieser Unterschied könnte auf eine mit der Entfernung abnehmende, winkelunabhängige, negative Zusatzverschiebung in der Anilino-gruppe hinweisen.

Derartige Tieffeld-Verschiebungen sind sogar noch bei den τ - und δ -Protonen der p-ständigen Alkylketten zu orten (s. Abbildungen 19 bis 21). Diese τ - und δ -Verschiebungen müßten normalerweise, wie in Kapitel 12 noch gezeigt wird, positiv sein. Die Beteiligung erheblicher ζ -Beiträge an den Tieffeld-Verschiebungen der Anilino-Substituenten erscheint somit durchaus plausibel.

Molins¹⁴⁵⁾ Voraussetzung, daß die p-Verschiebung keinen ζ -Beitrag enthalte, ist also ebenso unzutreffend, wie übrigens auch frühere Hypothesen,^{44,112)} wonach Spindichte die Anilino-Wasserstoffe vorwiegend über das π -System erreiche.

Sicherlich ist Molins Hypothese jedoch qualitativ korrekt, denn eine Verdrillung der Anilinogruppen aus der Chelatring-Ebene heraus ist wahrscheinlich, wie die Betrachtung von Stereomodellen lehrt.

9.2 Rotationsisomerie

Im Komplex 3c, in dem nur eine der beiden m-Stellungen eine Methylgruppe trägt, spaltet die Absorption der o-Wasserstoffatome bei tiefen Temperaturen in zwei gleich intensive Signale auf (s. Abbildung 35). In Chloroform beginnt die Aufspaltung bei ca. -40° und beträgt nach Honeybourne und Webb⁴⁹⁾ bei -60° 3ppm. Wir messen an der gleichen Verbindung in Chloroform bei $-63,5^\circ$ eine Aufspaltung von 2ppm, in Kohlenstoffdisulfid bei -63° 3ppm und in Toluol bei -50° fast 4ppm, während in Tetrachloräthan bis $-72,5^\circ$ keine Aufspaltung zu beobachten ist. Für eine ^1H , ^1H -Spin-kopplung ist der Betrag der Aufspaltung viel zu groß.

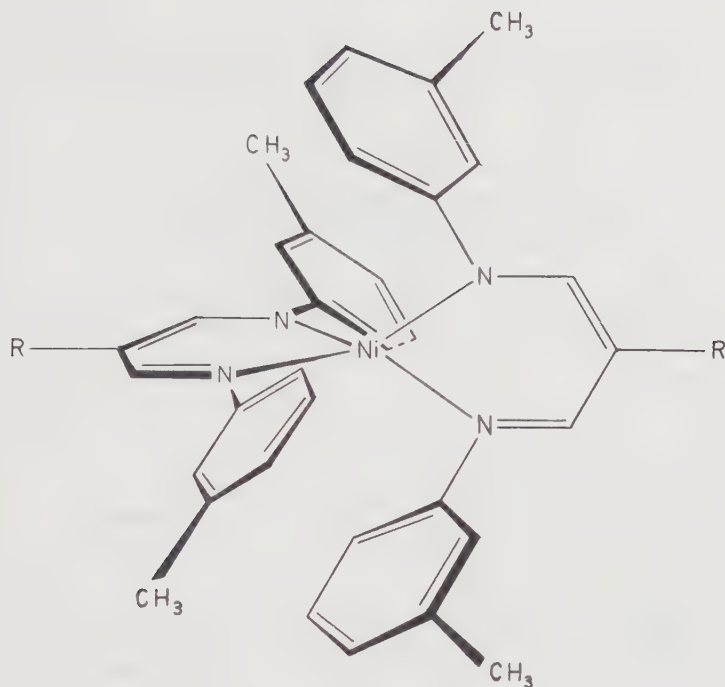
Komplex 3d mit Methylgruppen in beiden m-Positionen zeigt in den genannten Lösungsmitteln bis -84° keine Aufspaltung der o-Protonen (s. Abbildung 36). Das Phänomen ist also an die Gegenwart einer methylsubstituierten und einer freien m-Position gebunden.

In einer eingehenden Diskussion sieht Honeybourne⁶⁷⁾ die Ursache der Aufspaltung in elektronischen Wechselwirkungen des Anilino- π -Systems mit dem Chelatring als asymmetrischem π -Substituenten. Sterische Faktoren sind angeblich weniger bedeutsam. Dies soll zu unterschiedlicher Überlappung der beiden o-Wasserstoffe mit Orbitalen führen, die überschüssige positive Spindichte enthalten. Eine früher angenommene Einschränkung der freien Rotation der Anilino-Gruppe⁴⁹⁾ als Ursache des Effekts hat der Autor offenbar wieder verworfen.

Der elektronische Einfluß von Alkyl-Substituenten auf die Verschiebungen der o-Protonen kann an der Abbildung 29 abgelesen werden. Substitution des 3-Phenyls in p- und einer m-Stellung gibt Anlaß zu einer Verschiebungsdifferenz von 1 bis 1.5ppm, die sich über das ganze vermessene Temperaturintervall kaum ändert. Die Verknüpfung des β -Tetralylrests mit den Stickstoffatomen im Komplex 3ii vergrößert die Differenz der beiden o-Signale auf ca. 2.5ppm bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen kann sie wegen Zuordnungsschwierigkeiten nicht bestimmt werden. Die asymmetrische Substitution würde also wenigstens einen Teil der ortho-Aufspaltung erklären, kann jedoch nicht deren Hauptursache sein, da sie den Zusammenbruch der Aufspaltung um ca. -40° (Koaleszenz) nicht zu deuten vermag. Die elektronischen Einflüsse einer Methylgruppe sollten nämlich temperaturunabhängig sein. Temperaturabhängige Aufspaltung dürfte dagegen eine Folge geometrischer Änderungen sein.

Honeybourne^{49,67)} wußte noch nicht, daß die Nickelkomplexe 3 im Gegensatz zu allen anderen Nickelkomplexen mit verwandter Chelat-Struktur konfigurationsstabil sind.⁹⁴⁾ Diese Tatsache gestattet eine zwanglose Erklärung der bei tiefer Temperatur gefundenen Nichtäquivalenz der ortho-Protonen. Die Verdrillung der m-Tolyl-Substituenten von 3c gegen den Chelatring ist verantwortlich für das Vorkommen mehrerer Komplexisomere, die Rotamere bezüglich der m-Tolylgruppen darstellen und nicht alle den gleichen Energieinhalt besitzen. Rotationsisomerie dieser Art wurde an ähnlich gebauten Schiff-Basen nachgewiesen.¹⁴⁶⁾

Eine vermutlich günstige Konformation ist im Formelbild 51 dargestellt ($R = H$). Hier liegt eine chirale Form mit zwei zweizähligen Drehachsen senkrecht zur Hauptachse (Symmetriegruppe D_2)



51

und einem Interplanarwinkel zwischen Toly- und Chelatring von etwa 30° bis 70° vor; die m-Methylgruppen sind vom gegenüberliegenden Chelatring weiter entfernt, als sie es in der zweiten m-Position wären. Unter diesen Umständen befinden sich die ortho-Protonen in unterschiedlicher Umgebung und absorbieren bei verschiedenen Feldstärken. Verschiebungsdifferenzen sind auch dann noch zu erwarten, wenn die beiden ortho-Protonen ihre Umgebungen beim Übergang in andere Rotationsisomere austauschen, solange diese einen anderen Energieinhalt besitzen. Der Unterschied der Resonanzfeldstärken verschwindet erst dann, wenn die Energiedifferenz zwischen den Konformeren sehr klein wird und die Rotation rasch (im Sinne der NMR-Zeitskala) erfolgt. Ähnliche Effekte zeigt auch 3dd mit der zusätzlichen 3-Phenyl-

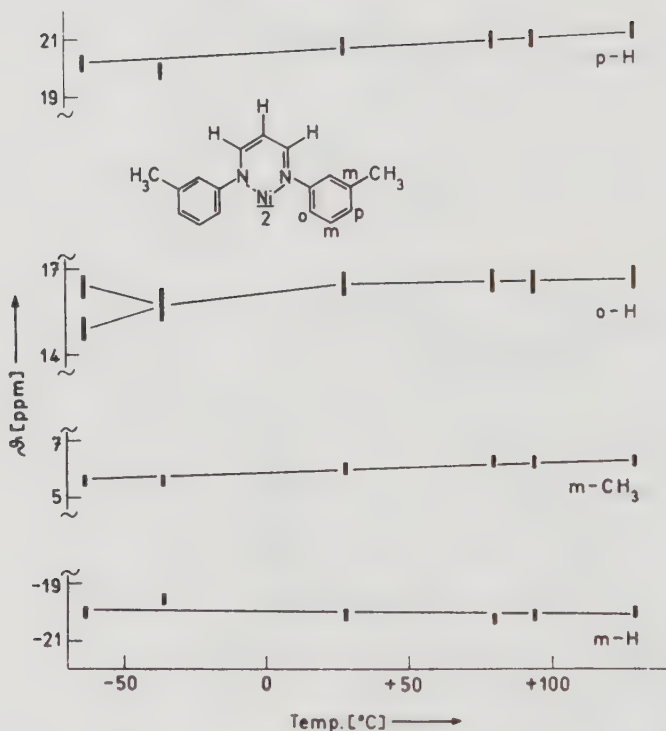


Abb. 35. Reduzierte Verschiebungen δ_1 von 3c in Abhängigkeit von der Temperatur

gruppe (51, $R = C_6H_5$). Der Betrag der Nichtäquivalenz der ortho-Protonen ist hier mit 3.5ppm bei -60° in Chloroform aus unbekannten Gründen fast doppelt so groß wie bei 3c. Die verdoppelte Verschiebungsdifferenz allein reicht nicht aus, die Erhöhung der Koaleszenztemperatur bei 3dd auf ca. 0° zu erklären (vergl. Abbildung 37). Am Stereomodell läßt sich erkennen, daß die 3-Phenylgruppe möglicherweise geringe sterische Repulsionen auf die TolyI-Substituenten des gegenüberliegenden Chelatrings ausübt. (Im Formelbild 51 ist dies nicht zu sehen, da die longitudinale Tetraederverzerrung aus graphischen Gründen stark übertrieben wurde.) Ob sich dies auf die Rotationsschwelle der TolyIgruppen,

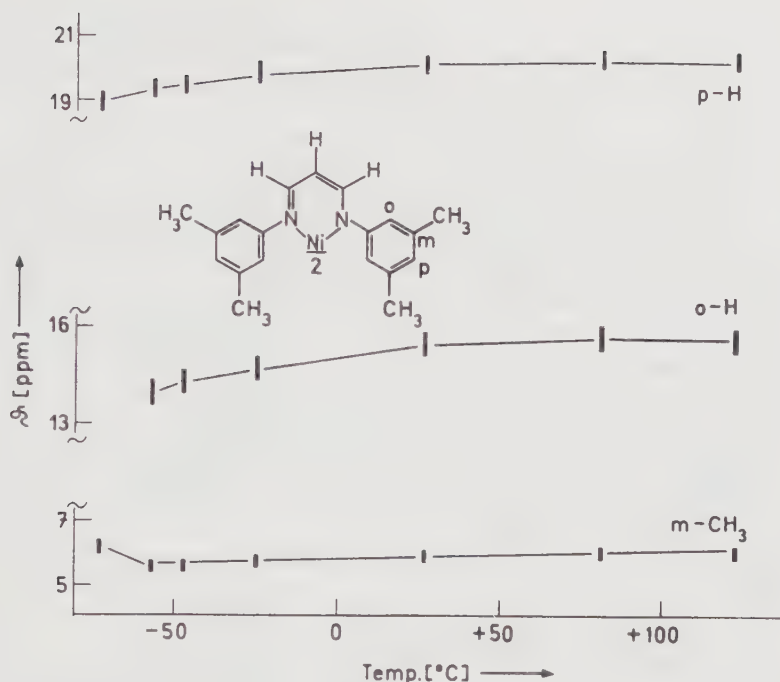


Abb. 36. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3d in Abhängigkeit von der Temperatur

auf die Rotameren-Gleichgewichte oder auf beides auswirkt, muß offen bleiben. Es läßt sich lediglich feststellen, daß die 3-Phenyl-Verschiebungen von 3dd mit den für diese Gruppe typischen Beträgen und Temperaturabhängigkeiten (vergl. Kapitel 8) auftreten.

Selbstverständlich verschwindet die Nichtäquivalenz der ortho-Protonen, wenn man in 3c oder 3dd beide meta-Positionen mit Methylgruppen besetzt (s. Abbildungen 18 und 36). Jetzt sind nämlich alle Rotationsisomere identisch, die sich nur durch eine 180°-Drehung der N-Arylgruppe unterscheiden; sie besitzen also gleichen Energieinhalt. Dies bedeutet, daß die beiden ortho-Protonen bei genügend rascher Rotation das gleiche Mittelwert-Signal aufweisen.

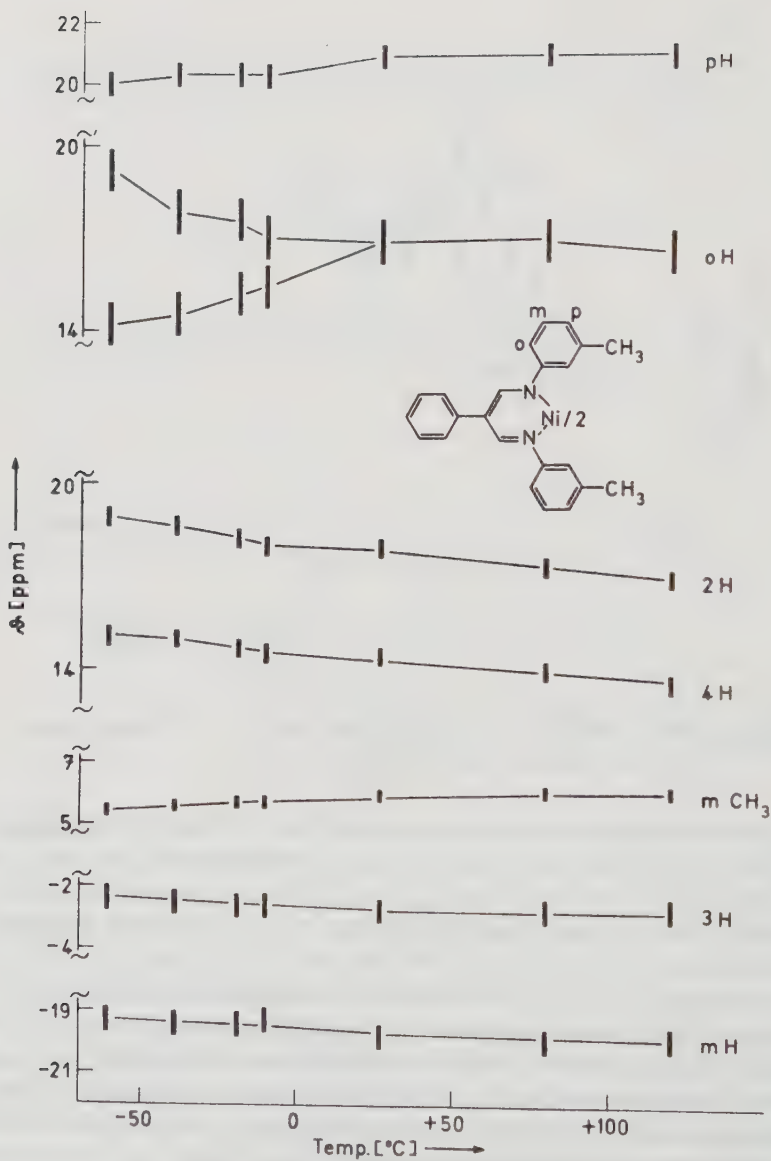
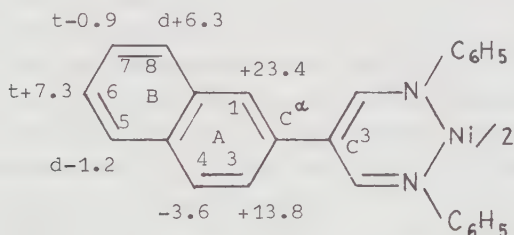


Abb. 37. Reduzierte Verschiebungen δ_i von **3dd** in Abhängigkeit von der Temperatur

10. Die 2-Naphthylgruppe

10.1 Zuordnung der Verschiebungen

Wie in allen bisher untersuchten Komplexen findet man auch für das 2-Naphthyl-Derivat 3rr das stets wiederkehrende Verschiebungsmuster der Aldehydprotonen und der Anilino-Wasserstoffe. Die temperaturunabhängige m-Verschiebung zeigt normales magnetisches Verhalten an (Hypothese 2). Nach Zuordnung dieser Resonanzen bleiben noch sieben Einprotonen-Signale für die sieben Positionen des 2-Naphthylsystems übrig. Vier dieser Signale sind durch Spin-Spin-Kopplung aufgespalten. Die Absorptionsfrequenzen der Protonen des Rings A (s. 52; Verschiebungen bei Raumtemperatur) müßten wegen der geringeren Entfernung von der Spinquelle an C³ weiter verschoben sein als diejenigen der Protonen des Rings B. Auswertbare Spin-Spin-Kopplungen sind für Resonanzen im



52

Ring B wahrscheinlicher als im Ring A, denn die größere Entfernung vom Chelatring verhindert das "Auswaschen" der Spin-Spin-Kopplung durch Kern-Elektron-Dipolwechselwirkung. Die Protonen 1 und 3 erscheinen dagegen verbreitert. Wegen der fehlenden Kopplung und des Betrags der Verschiebung kommen die beiden Signale bei höchstem Feld (+23.4ppm und +13.8ppm) nur für die 1- und 3-Protonen in Frage. In der 1-Stellung liegt nach Rechnungen (s. Tabelle 8) die größere Spindichte in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung, wonach bei der elektrophilen Substitution die 1-Stellung bevorzugt wird. Die weiteste Hochfeldverschiebung +23.4ppm kommt daher sicherlich dem Proton 1 zu. Diese Zuordnung

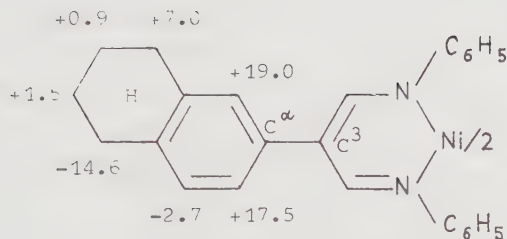
stimmt mit der für analoge Aminotroponiminato-Komplexe (ATI-Komplexe) 1 angegebenen überein. ¹⁴⁷⁾ Das Signal bei -3.6ppm ohne Spin-Spin-Kopplung stammt vom "m-Proton" 4.

Mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten lassen sich die Absorptionen der Protonen des Rings B eindeutig zuordnen, wenn es gelingt, eines dieser Protonen sicher zu identifizieren.

In einem alternierenden π -System tragen die Spindichten an benachbarten Kohlenstoffatomen entgegengesetztes Vorzeichen; d.h. die Verschiebungen der Protonen 1,3,6 und 8 sollten alle positives Vorzeichen besitzen. Sowohl 5-H als auch 8-H haben jeweils nur ein benachbartes Proton; sie erscheinen also als Dubletts. Die Protonen 6 und 7 mit alternierender Verschiebung werden von je zwei benachbarten Wasserstoffatomen zu Tripletts aufgespalten. Das experimentelle Spektrum des Rings B besteht deshalb aus zwei Dubletts und zwei Tripletts (s. 52). Das positiv verschobene Dublett bei +6.3ppm ist also dem Proton 8, das Dublett bei -1.2ppm dem Proton 5 zuzuordnen. Bestrahlung des Protons 5 verwandelt das Triplet bei +7.3ppm in ein Dublett und läßt das Dublett von Proton 8 (+6.3ppm) unverändert. Das Tieffeldtriplett bei -0.9ppm ist hierbei wegen des zu nahe liegenden Einstrahlpunkts nicht sichtbar. Somit ist das Triplet bei +7.3ppm als Resonanz des Protons 6 festgelegt. Sättigen der Absorption des 8-Wasserstoffs verwandelt das Triplet bei -0.9ppm in ein Dublett und beeinflusst weder das 6-H-Triplet (+7.3ppm) noch das 5-H-Dublett bei -1.2ppm. Das Tieffeldtriplett -0.9ppm gehört also zu Proton 7. Die Entkopplung der übrigen Multipletts bestätigt die getroffene Zuordnung: Bestrahlung von Proton 6 ergibt ein Singulett für Proton 5 und je ein Dublett für die Protonen 7 und 8. Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Protons 7 vereinfacht die Absorption des 8-H-Dubletts zu einem Singulett und des 6-H-Tripletts zu einem Dublett. Proton 5 bliebe unverändert, ist aber aus schon erwähntem Grund hierbei nicht sichtbar.

10.2 Diskussion

Die Nichtäquivalenz der 1- und 3-Wasserstoffe in der 2-Naphthylgruppe (s. 52) überrascht nicht, denn die entsprechenden Protonen des β -Tetralylrests in 3pp sind ebenfalls nichtäquivalent (s. 53). Die Differenz der Verschiebungen beträgt in 53 über den



53

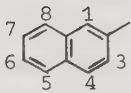
gesamten Temperaturbereich ca. 1.5ppm, während sie sich in 52 auf etwa 10ppm beläuft. Trotz dieser dramatischen Zunahme der Differenz weichen die bei Raumtemperatur gemittelten 1- und 3-Verschiebungen, nämlich 18.6ppm für 52 und 18.25ppm für 53, kaum von der Verschiebung des 2-Wasserstoffs im 3-Phenyl (18.0ppm bei Raumtemperatur) ab. Der 4-Wasserstoff in 52 ist knapp 1ppm zu tieferem Feld verschoben als die entsprechenden m-Resonanzen im β -Tetralyl (53) und 3-Phenyl. Aus diesen Vergleichen darf man schließen, daß noch eine deutliche Verwandtschaft zwischen der Spinübertragung in die 2-Naphthyl- und in die 3-Phenylgruppe besteht; d.h. der winkelabhängige Anteil dominiert auch im 2-Naphthylsystem.

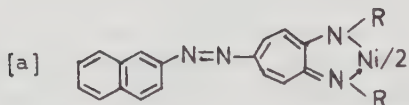
An einem ATI-Komplex, bei dem die 2-Naphthylgruppe an eine Azo-Funktion gebunden ist, sind experimentelle Spindichten berechnet worden.¹⁴⁷⁾ In der dritten Spalte der Tabelle 8 sind diese Spindichten eingetragen. Ich habe sie auf die Verschiebung des vom Nickelatom weit entfernten 6-Wasserstoffs von 3rr normiert, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Die Verschiebungen im Chelat 3rr sind fast alle positiver als im ATI-Komplex.

Aufschlußreich wäre ein Vergleich mit den Spindichten des (2-Naphthyl)-methyl-Radikals, dessen ESR-Spektrum jedoch nicht publiziert ist. Theoretische Spindichte-Berechnungen an diesem Radikal nach einem SCF-Modell unter Einschluß von Konfigurations-Wechselwirkung (SCF-CI) erfassen leider nur die π -Spindichten.¹⁴⁸⁾

Die Ergebnisse dieser Rechnung in der vierten Spalte der Tabelle 8 sind ebenfalls auf die Verschiebung des 6-H von 3rr normiert.

Tabelle 8. Experimentelle und relative theoretische Verschiebungen in der 2-Naphthylgruppe

	<u>3rr</u> [ppm]	ATI-Azo [a] [ppm]	SCF-CI [b] [ppm]	HOMAC [ppm]
1	+23.4	+18.1	+27.4	+41.8
3	+13.8	+7.0	+12.5	+13.7
4	-3.6	-2.3	-5.9	-10.0
5	-1.2	-3.4	-2.5	-6.7
6	+7.3	Ξ +7.3	Ξ +7.3	Ξ +7.3
7	-0.9	-1.8	-4.4	-5.6
8	+6.3	+5.9	+5.5	+8.8



[b] Lit. 148

Für alle Wasserstoffe stimmen die Vorzeichen der experimentellen und berechneten Werte überein. Die Beträge der positiven Verschiebungen von 3rr in beiden Ringen A und B werden ungefähr getroffen, ausgenommen die Verschiebung des 1-Wasserstoffs. Die negativen Verschiebungen sind um wenigstens den Faktor 2 zu groß. Theoretische Spindichten des (2-Naphthyl)-methyl-Radikals, nach McLachlan ¹⁴⁹⁾ mit dem Programm HOMAC (mit $\lambda = 1.2$) berechnet, sind zum Vergleich in Spalte 5 der Tabelle 8 angeführt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschränkt sich mit Ausnahme des 3-Wasserstoffs auf die Vorzeichen. Die Spindichte in der 1-Stellung wird von diesem Verfahren drastisch überbewertet.

Den Rechnungen nach zu urteilen, scheint die große Verschiebungsdifferenz zwischen 1- und 3-Protonen vor allem auf der π -Spindichte zu beruhen. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich in den Verschiebungen des 2-Naphthylrests vorwiegend aus dem Chelatring übertragene π -Spindichte widerspiegelt. Die alternierenden Verschiebungen im Ring B (s. 52) unterstützen diesen Schluß. Die experimentellen Spindichten des ATI-Komplexes entsprechen, wie man schon früh bemerkt hat, ¹⁴⁷⁾ dem reinen " π -Modell" noch

besser. In $\underline{3rr}$ könnten die verhältnismäßig geringen Negativ-Verschiebungen der Protonen 5 und 7 möglicherweise auf einen positiven σ -Beitrag zur Gesamtverschiebung deuten. In Kapitel 12 wird gezeigt, daß positive Verschiebungen auch in weiter Entfernung von der Spinquelle noch anzutreffen sind.

10.3 Anomale Temperaturabhängigkeit

Anomale Temperaturabhängigkeit beschränkt sich auf Protonen mit beträchtlichem winkelabhängigem Verschiebungsanteil. Wenn im 2-Naphthyl π -Spindichte dominiert, muß man daher für die größten Verschiebungen nachweisbare anomale Temperaturabhängigkeit fordern. Tatsächlich besitzen die Wasserstoffe 1, 3, 6 und 8 mit den größten Verschiebungen im 2-Naphthyl unverkennbare Temperaturabhängigkeit, wie ein Blick auf Abbildung 38 lehrt.

Die anomale Temperaturabhängigkeit der 1- und 3-Wasserstoffe von $\underline{3rr}$ müßte sich mit dem Modell der Phenyl-Rotation berechnen lassen. Auch im β -Tetralylrest von $\underline{3pp}$ konnte die Temperaturkurve der reduzierten Verschiebungen mit diesem Modell simuliert werden. Der Potentialverlauf der Rotation des β -Tetralylrests und der 2-Naphthylgruppe um die C^3-C^α -Achse (s. 52 und 53) sollte sehr ähnlich sein. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der reduzierten 1- und 3-Verschiebungen von $\underline{3rr}$ verwenden wir daher wieder wie beim 3-Phenyl-Substituenten den Ruhewinkel $\theta_0 = 5^\circ$ und die Barriere $V_2 = 1,3 \text{ Kcal/Mol}$.

Da die Spindichte-Verteilung der 2-Naphthyl- von der Phenylgruppe natürlich abweicht, müssen die Parameter teilweise anders gewählt werden. Als winkelunabhängiger Anteil sollte δ_0 beim Übergang vom Phenyl zum 2-Naphthyl für äquivalente Positionen unverändert bleiben, weil die Entfernung zur Spinquelle an C^3 gleich bleibt. Man erwartet deshalb für δ_0 einen Wert von ca. 5ppm. Die unterschiedliche Spindichte-Verteilung muß dann mit dem winkelabhängigen Parameter δ_2 berücksichtigt werden.

Die anomale Temperaturabhängigkeit der 1-, 3-, 6- und 8-Wasserstoffatome wird durch die Parameter der Tabelle 9 (Spalten 2 und 3) am besten reproduziert. Die starken, durchgezogenen Kurven in Abbildung 38 stellen das Ergebnis graphisch dar.

Faßt man den winkelabhängigen Verschiebungsanteil δ_2 als π -Beitrag auf, so müßte man eine Korrelation zwischen δ_2 und den be-

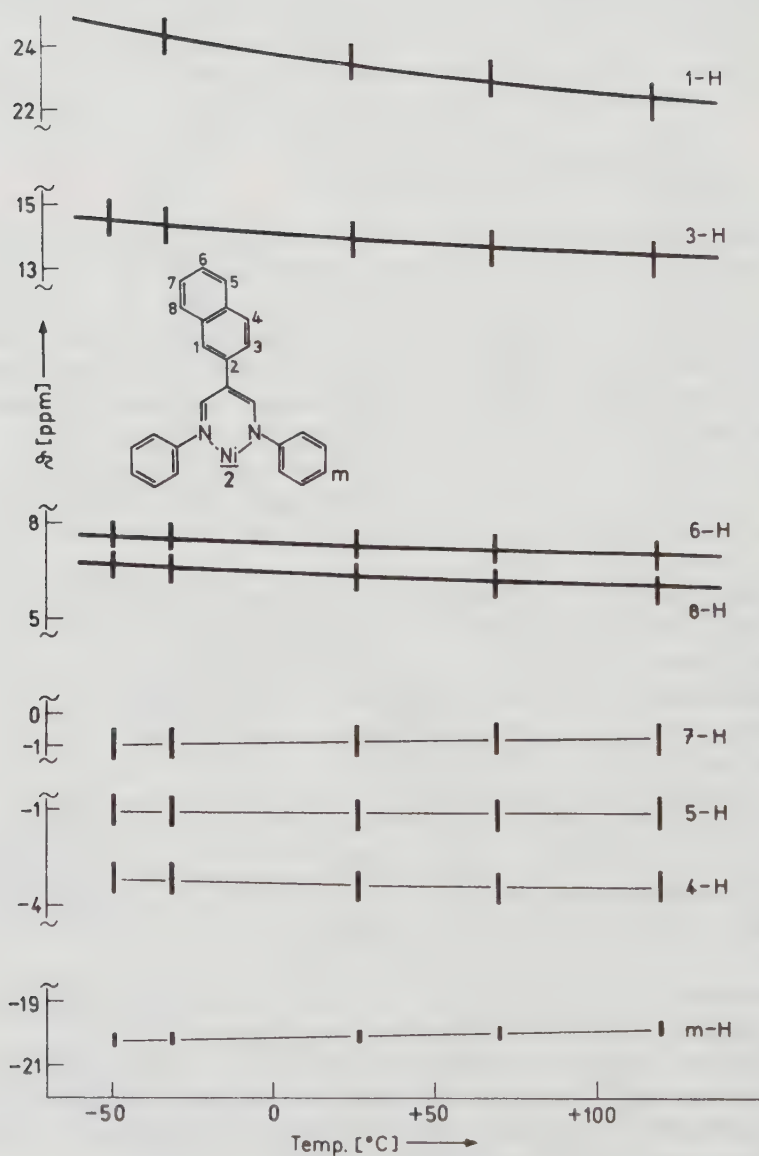


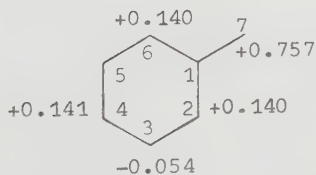
Abb. 38. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3rr in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 9. Parameter δ_0 und δ_2 für die berechneten Kurven in
Abbildung 38

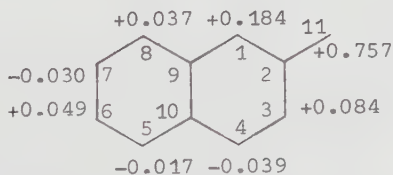
Proton	δ_0 [ppm]	δ_2 [ppm]	SCF-CI δ_2 [ppm]
1	4.8 $\pm$ 1	25.0 $\pm$ 2	23.6
3	4.3 $\pm$ 1	13.0 $\pm$ 1.5	10.7
6	1.8 $\pm$ 0.5	7.3 $\pm$ 1	6.3
8	0.3 $\pm$ 0.5	8.5 $\pm$ 1	4.7

rechneten π -Spindichten der Tabelle 8 (SCF-CI und HOMAC) finden. Damit die berechneten Spindichten des Benzyl- und des (2-Naphthyl)-methyl-Radikals (s. 54 und 55) untereinander und mit den Verschiebungen von 3aa und 3rr vergleichbar sind, muß der exocyclische Kohlenstoff beider Radikale gleiche Spindichte tragen. Man erreicht dies durch willkürliche Normierung der SCF-CI- π -Spindichte an C¹¹ in 55 auf die entsprechende Spindichte an C⁷ in 54. Die Vergrößerung der 1- und die Verkleinerung der 3-Verschiebung im 2-Naphthyl relativ zur 2-Verschiebung im Phenyl spiegelt sich also auch in den umgerechneten Spindichten von 54 und 55 wieder.

Da $g^{\pi} = 0.140$ in der 2-Stellung des Benzylradikals 54 einem δ_2 -Anteil von +18.0ppm (s. Tabelle 7) entspricht, kann man mit Hilfe dieses g^{π}/δ_2 -Verhältnisses nun aus den π -Spindichten in 55 theoretische δ_2 -Anteile der 2-Naphthylprotonen errechnen. In der Spalte 4 der Tabelle 9 sind diese aus den SCF-CI- π -Rechnungen abgeleiteten δ_2 -Werte eingetragen. Sie kommen den zur Simulation der Temperaturabhängigkeit verwendeten δ_2 (Tabelle 9, Spalte 3),



54



55

außer beim Proton 8, erstaunlich nahe. Das verwendete SCF-CI-Verfahren scheint positive π -Spindichte recht gut zu reproduzieren. Daß δ_2 des 8-Wasserstoffs bei der Simulation der Temperaturabhängigkeit (Spalte 3) größer als für den 6-Wasserstoff herauskommt, wundert vor allem auch deshalb, weil die reduzierte Verschiebung des 8-H geringer ist als die des 6-Wasserstoffs; denn bei dominierendem π -Anteil würde man für Protonen, die so weit von der Spinquelle entfernt sind, für das stärker verschobene einen höheren π -Anteil erwarten.

Die genauen Resonanzfrequenzen der 6- und 8-Wasserstoffe im Liganden sind unbekannt. Man bezieht sich daher bei der Berechnung der reduzierten Verschiebungen auf einen Mittelwert aller aromatischen 2-Naphthylprotonen. Wenn nun die Resonanzfrequenz z.B. des Liganden-Protons 8 extrem feldabwärts und die des Protons 6 extrem feldaufwärts verschoben sein sollte, so ist der Abstand ihrer Resonanzfrequenzen im Liganden größer als die Differenz der auf den Mittelwert bezogenen reduzierten Verschiebungen. Würde man nun die echten reduzierten Verschiebungen auftragen, läge die 8- vielleicht über der 6-Verschiebung. Die SCF-CI-Rechnung trifft aber drei der vier positiven Verschiebungen ziemlich gut. Man sollte ihrer Voraussage daher trauen und der 6-Position höhere π -Spindichte als der 8-Position zuordnen.

Die Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit in der 2-Naphthylgruppe gelingt also mit dem Modell der Phenyl-Rotation. Die experimentellen δ_2 -Parameter der Phenyl- und der 2-Naphthylgruppen stimmen verhältnismäßig gut mit relativen SCF- π -Spindichten überein, wenn man diese auf gleiche Spinquelle normiert, wie in 54 und 55 geschehen. Der Spinübertragungs-Mechanismus ändert sich offensichtlich nicht, wenn an C³ eine Phenyl- gegen eine 2-Naphthylgruppe ausgetauscht wird. Das Spinreservoir am Nickel (s. Seite 27) sorgt für konstante Spindichte an C³ des Chelatrings.

Im Kapitel 8 stellte sich heraus, daß Ruhewinkel und Barriere des Biphenyls mit den entsprechenden Größen von 3aa vergleichbar waren. Als analoges Modell für 3rr eignet sich 2-Phenylnaphthalin. Simonetta et. al.¹⁵⁰⁾ berechneten für diese Verbindung eine Potentialkurve mit Barrieren von 1,8Kcal/Mol bei Koplanarität ($\theta = 0^\circ$) der aromatischen Ringe und 2,6Kcal/Mol bei aufgehobener Konjugation ($\theta = 90^\circ$) und einem Ruhewinkel von 30° . Ähnliche

Kurven wurden beim Biphenyl erhalten und schon diskutiert (s. Kapitel 8). Die Rotationsschwelle von 1,3Kcal/Mol in unserer Potentialkurve steht demnach nicht im Widerspruch zu den berechneten Barrieren.

Messungen des Kerr-Effekts an 2-Phenyl-naphthalin ergaben in Lösung Interplanarwinkel von ca. 20° .¹⁵¹⁾ Mit einer SCF-CI-Methode zur Berechnung des UV-Spektrums ermittelte man für $\theta_0 = 34^\circ 15'$, während für 1,2'-Binaphthyl und 2,2'-Binaphthyl Interplanarwinkel unter 10° herauskamen.¹⁵²⁾

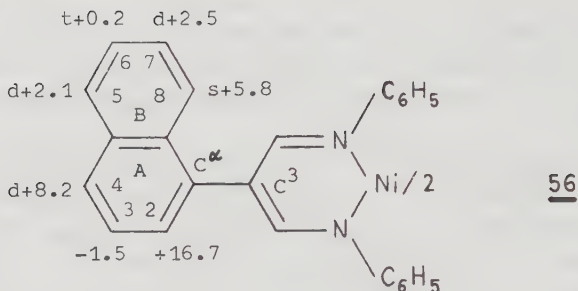
Holloway, Nauman und Wharton¹⁴²⁾ haben experimentelle Hinweise gefunden, daß die UV-Absorption des 2-Phenyl-naphthalins auf einem Elektronenübergang vom schwingungsangeregten Grundzustand zum planaren Anregungszustand beruht. Die theoretisch¹⁵²⁾ berechnete Winkelabhängigkeit des UV-Maximums ist wenig ausgeprägt. Wenn man den Interplanarwinkel durch Vergleich mit dem experimentellen UV-Maximum ermittelt, ohne die Schwingungsanregung zu berücksichtigen, wie Tinland¹⁵²⁾ es tut, muß θ_0 also stark verfälscht herauskommen.

Im übrigen liegt auch hier wie beim Biphenyl (vergl. Kapitel 8) die Vermutung nahe, daß mit den angegebenen experimentellen Methoden nur scheinbare Interplanarwinkel $\langle\theta\rangle$ gemessen wurden und daß diese Resultate mit unserem Ruhewinkel $\theta_0 = 5^\circ$ durchaus vereinbar sind.

11. Die 1-Naphthylgruppe

11.1 Zuordnung der Verschiebungen

Die Verwandtschaft zum 3-Phenyl prägt, wie schon in der 2-Naphthylgruppe, auch die reduzierten Verschiebungen im 1-Naphthyl-Substituenten von 3ss. Die Absorptionen der im Vergleich zu 3aa unverändert gebliebenen Protonen finden sich im erwarteten Bereich, sodaß nur noch sieben Einprotonen-Signale des 1-Naphthylsystems zuzuordnen sind. Im Ring A von 56 stammen die weitesten Hochfeldverschiebungen +16.7ppm und +8.2ppm sicherlich von den Protonen 2 und 4. Das Dublett +8.2ppm gehört zu Proton 4. Bestrahlt man nämlich das einzige tieffeldverschobene Signal -1.5 ppm, so kollabiert dieses Dublett zu einem Singulett, während



(Verschiebungen bei Raumtemperatur)

umgekehrt Einstrahlen der Dublettfrquenz das Tieffeld-Signal verschärft. Keine dieser Störungen beeinflusst die übrigen Signale. Das Tieffeld-Signal -1.5ppm gehört somit erwartungsgemäß zu Proton 3.

Im Ring B ergibt sich, wenn alle Kopplungsmöglichkeiten genutzt werden, folgendes Aufspaltungsmuster: Dublett für 5-H, Triplet (oder Doppeldublett) für 6-H, Triplet (oder Doppeldublett) für 7-H und Dublett für 8-H. Man findet jedoch nur ein Triplet, zwei Dubletts und ein sehr breites Singulett, wie aus 56 zu entnehmen ist. Eine der möglichen Kopplungen ist also zusammengebrochen. Das Singulett +5.8ppm wird wegen der fehlenden Kopplung und der starken Verbreiterung dem Proton 8 zugeschrieben. Aus sterischen Gründen könnte dieser Wasserstoff mit dem π -Elektronensystem des Chelatrings in Wechselwirkung treten. Vielleicht wird dadurch die Kern-Relaxationszeit verkürzt und eine Signalverbreiterung ist die Folge. Die breiten Signale der α -Wasserstoffe an C³ und der β -Wasserstoffe der 3-Alkylgruppen beruhen vermutlich auf demselben Effekt.

Das Dublett bei +2.5ppm zeigt, verglichen mit dem Dublett bei +2.1ppm, eine geringe Linienverbreiterung, die auf eine Restkopplung zum verbreiterten Singulett bei +5.8ppm hinweisen könnte. Tatsächlich verschärft sich dieses Dublett beim Bestrahlen des Singuletts; d.h. beide Resonanzen stammen von Nachbarprotonen. Das Dublett bei +2.5ppm ist daher dem 7-Wasserstoff zuzuordnen. Sättigen der Resonanzfrequenz des Triplets bei +0.2ppm

überführt die Dubletts bei +2.1ppm und +2.5ppm jeweils in Singulett, wobei das Singulett bei +2.5ppm etwas verbreitert bleibt und das breite Singulett sich nicht ändert. Das als Triplet bei +0.2ppm absorbierende Proton ist demnach einziger Nachbar des Protons mit Dublett bei +2.1ppm, während das Signal bei +2.5ppm noch eine geringe Kopplung aufweist. Proton 6 gehört somit zum Triplet bei +0.2ppm und Proton 5 zum Dublett bei +2.1ppm. Weitere Entkopplungen sind im Einklang mit dieser Zuordnung: Bestrahlung des Dubletts bei +2.5ppm (7-H) ergibt aus Triplet +0.2ppm (6-H) ein Dublett und verändert das Dublett bei +2.1ppm (5-H) nicht. Einstrahlung beim Dublett +2.1ppm (5-H) vereinfacht das Triplet des 6-Wasserstoffs zu einem Dublett, ohne das Dublett des Protons 7 zu beeinflussen, wie es für die in 56 bezeichnete Struktur erforderlich ist.

Die 1-Naphthylgruppe ist alternierend. Man erwartet deshalb für die 5- und 7-Wasserstoffe Hochfeldverschiebungen und für die 6- und 8-Wasserstoffe Tieffeldverschiebungen. Die gemessenen Verschiebungen (s. 56 und Abbildung 39) erfüllen diese Vorhersage nur zum Teil. Proton 5 und 7 sind, wie vorhergesagt, hochfeldverschoben und die Protonen 6 und 8, - entgegen der Erwartung! - ebenfalls.

Die großen Unsicherheiten in den Absorptionen der 1-Naphthyl-Wasserstoffe (± 0.6 ppm) sind eine Folge der unbekannten Lage der Resonanzen dieser Protonen im Ligandenspektrum. Die geringe Hochfeldverschiebung des 6-Wasserstoffs könnte deshalb auch ungefähr Null sein, so daß die Alternanz für 6-H gewahrt wäre. In der großen Abweichung von der Alternanz wirkt sich bei der positiven 8-Verschiebung möglicherweise der σ -Beitrag zur Gesamtverschiebung aus. Proton 8 steht in δ -Stellung zur Spinquelle. Die δ -Alkyl-Verschiebungen weisen ähnlich große, positive Beträge auf. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit den δ -Protonen (+5.6 ppm) des 3-Allylrests der Komplexe 3u und 3u' (s. Kapitel 12).

Die fehlende Vorzeichen-Alternanz der Verschiebungen im Ring B von 56 wird wohl durch zu geringe π -Beiträge zur Gesamtverschiebung bewirkt. Eine starke Verdrillung des 1-Naphthylrests kann den π -Anteil so weit absinken lassen, daß nun anstelle der π -Beiträge die positiven σ -Anteile dominieren.

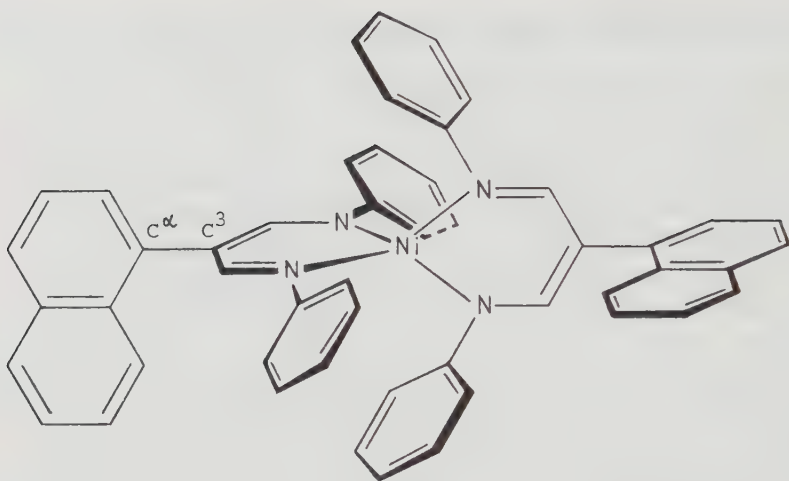
11.2 Ein Beweis für langsame Konfigurationsumkehr am Zentralatom

In den Verschiebungen von Komplex 3ss begegnet man bisher noch nicht aufgetretenen Anomalien. Unterhalb $+79.5^{\circ}$ absorbieren die beiden Aldehyd-Wasserstoffe getrennt mit gleicher Intensität. Nach Unterschreiten von $+27^{\circ}$ spaltet die m-Absorption in zwei 1:1-Signale auf, deren Distanz mit sinkender Temperatur zunimmt. Der Mittelwert aus beiden reduzierten Verschiebungen und die Verschiebung oberhalb des Koaleszenzpunkts sind temperaturkonstant und liegen im erwarteten Bereich. 3ss verhält sich also magnetisch normal. Dies geht auch aus dem Betrag des magnetischen Moments μ_{eff} hervor, welches innerhalb der Fehlergrenze mit dem Mittelwert 3.15 B.M. übereinstimmt (s. Tabelle 3). Mit fallender Temperatur verbreitert sich das o-Signal sehr stark. Möglicherweise spaltet es ebenfalls auf, was jedoch wegen der ungünstigen Linienbreite nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Ab -8° werden auch die p-Wasserstoffe nichtäquivalent; ihr Signalabstand beträgt 14-20Hz mit Intensitätsverhältnis 1:1. Alle Signale des 1-Naphthylrests bleiben dagegen im untersuchten Temperaturintervall singulär.

Diese Aufspaltungsphänomene zeigen, daß 3ss nicht die maximal mögliche Symmetrie besitzt. Da Temperaturerhöhung die Anomalien aufhebt, kann die Anregung einer Bewegung, welche die volle Symmetrie wieder herstellt, die Ursache der Aufspaltungen sein. Dieses Kriterium erfüllt die Rotation der 1-Naphthylgruppe um C^3-C^{α} (s. 57) im Komplex 3ss. Die Nichtäquivalenz der Aldehydprotonen und die 1:1-Aufspaltungen der Phenylsignale sind mit dem Einfrieren einer anderen Rotation nicht vereinbar. Beispielsweise würde man bei rotationsgehinderten Anilinogruppen kompliziertere Aufspaltungs-Intensitäten erwarten.

In 58 ist der Komplex 57 (= 3ss) entlang seiner Hauptachse (C^3-Ni-C^3) auf die Papierebene projiziert. Das Quadrat symbolisiert den 1-Naphthylrest; ausgefüllt zählt es zum vorderen, leer zum hinteren Chelatring. Die Kreise stehen für die Aldehyd-Wasserstoffe oder die Anilinogruppen. 58a stellt also Komplex 57 von links, entlang der Hauptachse betrachtet, dar.

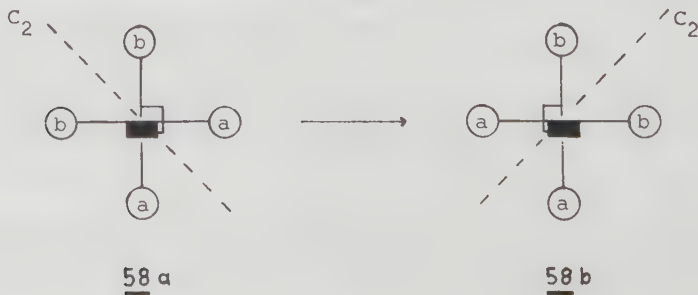
Sowohl die Rotation des 1-Naphthylrests als auch Konfigurationsumkehr am Nickel führen von 58a nach 58b. Nur wenn beide Prozesse im Sinne der NMR-Zeitskala langsam sind, kann man getrennte



57

NMR-Signale für (a) und (b) erwarten und zwar im Intensitätsverhältnis 1:1. Die aus den Koaleszenzen von $\underline{3}_{ss}$ ableitbare Barriere kommt daher entweder der Nickel-Inversion oder der 1-Naphthyl-Rotation zu; die Energieschwelle des jeweils anderen Prozesses muß noch höher sein.

Koaleszenz zweier NMR-Signale tritt ein, wenn die Frequenz der sie auslösenden Bewegung der mit $\pi/\sqrt{2}$ multiplizierten Verschiebungsdifferenz in Hz entspricht. Aus den Koaleszenz-Temperaturen und Verschiebungsdifferenzen von $\underline{3}_{ss}$ läßt sich eine freie Enthalpie der Aktivierung ¹⁵³⁾ ΔG_{50}^* von rund 15Kcal/Mol abschätzen.



58 a

58 b

Eine mit 3_{ss} bezüglich der Rotationsbarriere vergleichbare Verbindung wäre 1-Phenyl-naphthalin, dessen Barriere aber nicht bekannt ist. Die Rotationsschwelle im 1,1'-Binaphthyl sollte ungefähr die doppelte Höhe der Barriere von 3_{ss} erreichen, denn in diesem Molekül tritt die sterische Wechselwirkung zwischen "Aldehyd-Wasserstoff" und 8-H zweimal auf. Aus den Literaturangaben zur Racemisierungsgeschwindigkeit ¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾ läßt sich in der Tat eine Barriere $\Delta G_{50}^+ = 24 \text{ Kcal/Mol}$ ermitteln.

Die Lösung der Bindung zwischen Metall und Ligand würde gleichfalls die beobachtete Nichtäquivalenz aufheben. Der Liganden-Austausch erfolgt jedoch sehr langsam (s. Seite 14). Die aus den NMR-Koaleszenzen resultierende Barriere von 15 Kcal/Mol kann somit auf keinen dieser mit Konfigurationsumkehr am Nickel verbundenen Prozesse zurückgehen.

An ähnlich gebauten Nickelkomplexen erfordert die Inversion mehr als 20 Kcal/Mol. ⁹⁴⁾ Die gemessene Barriere von 15 Kcal/Mol wird also wohl der 1-Naphthyl-Rotation zuzuordnen sein und nicht der Konfigurationsumkehr am Zentralatom. Wenn die Rotation des 1-Naphthyls um die C^3-C^α -Bindung in Gang kommt, wird die volle Symmetrie in 3_{ss} effektiv wieder hergestellt und die Anomalien verschwinden.

In verwandten Nickelkomplexen, z.B. 1 und 2, ist die Konfigurationsumkehr am Nickel sehr rasch. ^{6a, 157)} Die Blockierung der Inversion gelang bei Salicylaldehyddimino-Komplexen 2 erst nach Einbau des Zentralatoms in einen nicht racemisierbaren Ligandenkäfig. ^{6a, 157, 158)} In den ATI-Komplexen 1, in denen das Nickel wie in den Komplexen 3 über vier N-Atome zweier zweizähliger Liganden gebunden ist, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen planarer und tetraedrischer Form derart rasch, daß man stets nur ein gemitteltes Signal mißt. ¹⁵⁹⁾ Die Komplexe 3 kommen dagegen praktisch nur in der tetraedrisch, paramagnetischen Form vor (s. Seite 13ff.) und sind konfigurationsstabil. Dies bedeutet, daß die planare Form nicht nur im Gleichgewicht stark benachteiligt, sondern auch kinetisch schwer erreichbar ist. Früher wurde häufig angenommen, daß die erwähnte, sehr rasche Gleichgewichtseinstellung Voraussetzung für die Beobachtung scharfer NMR-Signale bei 1, 2 und ähnlichen Komplexen sei. Der Komplex 3_{ss} zeigt fast ebenso scharfe Signale; hierfür muß also ein anderer Mechanismus der Elektronen-Relaxation verantwortlich sein.

11.3 Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit

Nur die 2- und 4-Protonen von 3ss zeigen die von der 3-Phenylgruppe bekannte anomale Temperaturabhängigkeit (s. Abbildung 39). Sie wird, wie in den bisher besprochenen Beispielen, wieder auf temperaturmodulierte Spindichte-Übertragung von C^3 auf C^a zurückgeführt.

Die Rotation der 1-Naphthylgruppe verläuft nach den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen über zwei sehr hohe Schwellen in der Chelatringebene ($\theta = 0^\circ$ und 180°) und zwei flache bei $\theta = 90^\circ$ und 270° . Die Barriere in der Chelatringebene ergab sich zu ca. 15Kcal/Mol. Die Konjugationsbarriere bei $\theta = 90^\circ$ wird (analog zur Phenyl-Rotation) rund 1,3Kcal/Mol betragen. Der Potentialverlauf zwischen den verschiedenen hohen Maxima und dem Minimum soll wieder durch den bewährten $\sin^2$ -Kurventyp angenähert werden. Die Potentialfunktion einer Viertelrotation wird demnach aus zwei Komponenten zusammengesetzt: zwischen $\theta = 0^\circ$ und dem Minimum aus einer $\sin^2$ -Kurve mit $V_{\max 1} = 15\text{Kcal/Mol}$ und zwischen dem Minimum und $\theta = 90^\circ$ aus einer $\sin^2$ -Kurve mit $V_{\max 2} = 1,3\text{Kcal/Mol}$. Das Rechenprogramm SHIFT2 wurde im Programm S2COMP⁹⁰⁾ entsprechend modifiziert. Die temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen konnten nun mit den Parametern der Gleichungen (23) für das Proton 2 und (24) für das Proton 4 simuliert werden. Als Ruhewinkel erhielt man $\theta_0 = 12^\circ (\pm 8^\circ)$. Die ausgezogenen Linien in Abbildung 39 stellen den Temperaturgang nach den Gleichungen (23) und (24) graphisch dar.

$$\delta(2\text{-H}) = +4.0 (\pm 0.5) + 19 (\pm 3) \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (23)$$

$$\delta(4\text{-H}) = +0.2 (\pm 1) + 12 (\pm 2) \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (24)$$

Die δ_0 -Parameter in den Gleichungen (23) und (24) stimmen sehr gut mit den winkelunabhängigen Verschiebungsanteilen der Phenyl-Rotation überein. Diese Übereinstimmung ist zu fordern, wenn die C^3 -Spindichten im naphthyl- und im phenylsubstituierten Komplex gleich sind. Daß die Wechselwirkung zwischen Nickel und Ligand gegenüber den bisher diskutierten Komplexen unverändert geblieben ist, kann man nämlich auch an den übrigen Verschiebun-

gen von $\underline{3ss}$ ablesen, welche die gewohnten Beträge besitzen. Die Modellverbindung zur Überprüfung des Ruhewinkels θ_0 für $\underline{3ss}$ ist 1-Phenyl-naphthalin. Theoretisch berechnete Ruhewinkel um 46° ¹⁵²⁾ und 70° ¹⁵⁰⁾ weichen erheblich von unserem Ruhewinkel $\theta_0 = 12^\circ$ ab. Einige dieser theoretischen Verfahren müssen in gleicher Weise wie in Kapitel 10.3 kritisiert werden.

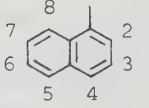
Messungen des Kerr-Effekts ergaben einen Interplanarwinkel von 50° , ¹⁵¹⁾ und aus dem Cotton-Mouton-Effekt schloß man auf 66° ($\pm 6^\circ$). ¹²⁸⁾ Das ENDOR-Spektrum des Anion-Radikals ließ sich nicht eindeutig interpretieren, legte aber einen Interplanarwinkel um 30° nahe. ¹⁶⁰⁾ Die Diskrepanzen zu $\underline{3ss}$ sind wiederum erklärbar, wenn die gemessenen Interplanarwinkel in Wirklichkeit scheinbare Interplanarwinkel $\langle\theta\rangle$ repräsentieren.

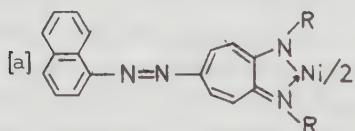
11.4 Diskussion

Die verhältnismäßig geringe, aber deutlich temperaturabhängige 4-Verschiebung wird durch eine vom 3-Phenyl stark abweichende Spindichte-Verteilung im 1-Naphthyl hervorgerufen. ESR-Daten des (1-Naphthyl)-methyl-Radikals oder anderer geeigneter Radikale, die diesen Unterschied in der Spindichte-Verteilung aufdecken würden, sind unbekannt. Experimentelle Spindichten der 1-Naphthylgruppe kennt man jedoch aus den Kontaktverschiebungen von ATI-Nickelkomplexen, wo das 1-Naphthylsystem durch eine Azobrücke mit der π -Stellung des Siebenrings verbunden ist. ¹⁴⁷⁾ Die ursprüngliche Zuordnung der 2- und 4-Wasserstoffe wurde von den Autoren nur mit VB-Rechnungen gestützt. Ich habe diese Zuordnung in Tabelle 10 vertauscht, weil aus den dort angegebenen MO-Rechnungen hervorgeht, daß die höhere Spindichte in der 2-Position zu erwarten ist, im Einklang mit unseren Messungen. Theoretische Spindichte-Berechnungen am (1-Naphthyl)-methyl-Radikal erfassen nur die π -Spindichte, ¹⁴⁸⁾ wie beim (2-Naphthyl)-methyl-Radikal im vorigen Kapitel. Eine Rechnung mit fortgeschritteneren Methoden unter Einschluß des σ -Systems steht noch aus.

In Tabelle 10 sind die experimentellen (Spalten 2 und 3) den theoretischen Ergebnissen gegenübergestellt. Alle Daten wurden auf die Verschiebung des vom Nickel weit entfernten 5-Wasserstoffs von $\underline{3ss}$ normiert. Die Bezifferung folgt Formel 56.

Tabelle 10. Experimentelle und relative theoretische Verschiebungen in der 1-Naphthylgruppe

	<u>3_{ss}</u> [ppm]	ATI-Azo [a] [ppm]	SCF-CI [b] [ppm]
2	+16.7	+12.6 [c]	+12.2
3	-1.5	-3.1	-2.2
4	+8.2	+11.1 [c]	+9.0
5	+2.1	≡ +2.1	≡ +2.1
6	+0.2	-1.3	-1.6
7	+2.5	+1.6	+2.5
8	+5.8	-1.9	-1.0



[b] Lit. 148

[c] 2-H gegen 4-H vertauscht (Lit. 147)

Aus Tabelle 10 geht hervor, daß die experimentellen Spindichten in den 1-Naphthylgruppen von 3_{ss} und dem ATI-Nickelkomplex nicht übereinstimmen (Spalten 2 und 3). Die relativen Verschiebungen im ATI-Komplex sind generell negativer; nur die Verschiebung des 4-Wasserstoffatoms ist positiver. Im Ring B wird die vom π -Delokalisationsmodell geforderte Alternanz der Verschiebungen eindeutig gewahrt.

Die SCF-CI- π -Spindichten ¹⁴⁸⁾ in Spalte 4 gelten für planare Anordnung, können also eigentlich mit den Verschiebungen von 3_{ss} nicht direkt verglichen werden. Dieser Vorbehalt entfällt beim Vergleich mit den winkelabhängigen Verschiebungsanteilen aus Abschnitt 11.3. Das Verhältnis $\delta_2(2\text{-H})/\delta_2(4\text{-H}) = 1.58$ ist nur wenig höher als das Verhältnis 1.36 der für die 2- und 4-Stellungen berechneten SCF- π -Spindichten. Ob die negativen SCF- π -Spindichten zuverlässig sind, kann ich anhand der experimentellen Verschiebungen von 3_{ss} nicht beurteilen.

Der winkelunabhängige, positive Verschiebungsanteil δ_0 ist für 24% der beobachteten 2-H-Verschiebung in Tabelle 10 verantwort-

lich. Daß die gemessenen 6-H und 8-H-Verschiebungen positiv sind, obwohl man sie bei reiner π -Delokalisierung negativ vorhersagen würde, liegt an positiven Zusatzverschiebungen, wie schon auf Seite 107 erwähnt wurde.

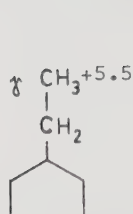
12. Weitreichende Spinübertragungen

Die Spinübertragung auf nicht konjugierte Substituenten wurde bisher nur an Verschiebungen von α - und β -Wasserstoffatomen besprochen. Dieses Kapitel befaßt sich mit "weitreichenden Spinübertragungen". Wir messen sie als reduzierte Verschiebungen, die sich aus den über die β -Position hinausgehenden Wechselwirkungen zwischen Protonen- und Elektronenspin ergeben.

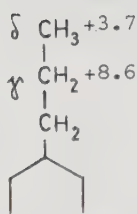
12.1 Zuordnung und empirische Diskussion

Die γ -, δ - und ϵ -Verschiebungen in 59 bis 64 lassen sich durch systematischen Aufbau der Alkylkette und mit Hilfe der Signalintensitäten eindeutig bestimmen. Substituenten beeinflussen vergleichbare Verschiebungen nur wenig. Die Verschiebungen von der Spinquelle gleich weit entfernter Methyl- und Methylengruppen unterscheiden sich charakteristisch: eine γ - oder δ -Methylgruppe ist im allgemeinen weniger verschoben als eine γ - oder δ -Methylengruppe.

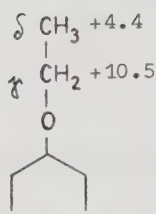
Die Reichweite der Spinübertragung ist offenbar selbst bei den β -Wasserstoffatomen in 64 noch nicht ausgeschöpft, denn auch geringere Verschiebungen als 1ppm wären noch gut meßbar. Es ist schwierig, die Resonanzabsorptionen der Allyl-Verbindung 62 (ein Zwei- und ein Einprotonensignal) den olefinischen γ - und δ -Protonen zuzuordnen. Zwei dieser fraglichen reduzierten Verschiebungen, nämlich die der trans-ständigen Olefinprotonen, sollten den entsprechenden Verschiebungen im trans-Cinnamyl-Komplex 65 ähneln. Diese γ - und δ -Verschiebungen liegen bei 62 und 65 zwischen +5.6 und +7.1ppm. Zum cis-ständigen δ -Proton gehört dann die δ -Verschiebung von +1.6ppm, die für Alkyl-Substituenten ungewöhnlich gering ist. Der Mittelwert der beiden δ -shifts entspricht jedoch exakt der δ -Verschiebung des 1-Propyl-Derivats 60. In den ATI-Komplexen 1 absorbieren cis- und trans- δ -Protonen des



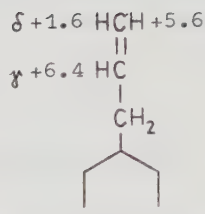
59



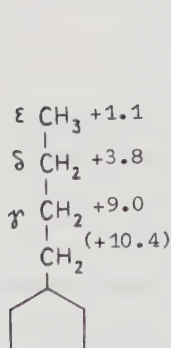
60



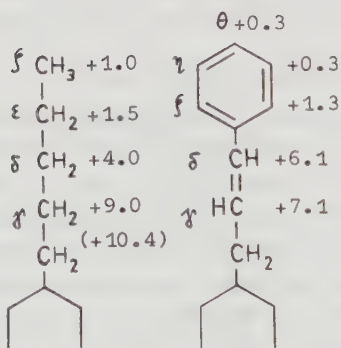
61



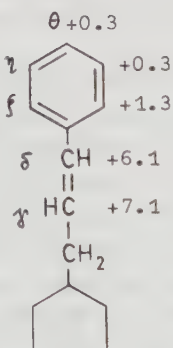
62



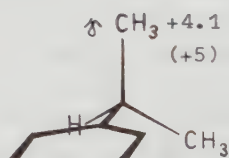
63



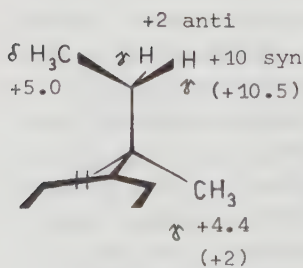
64



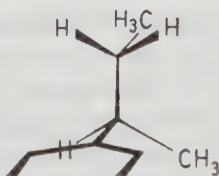
65



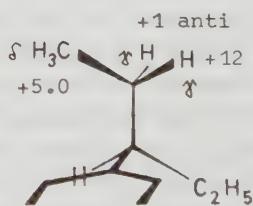
66



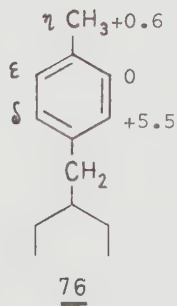
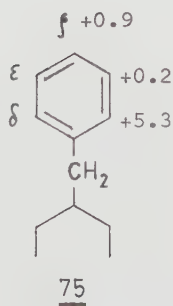
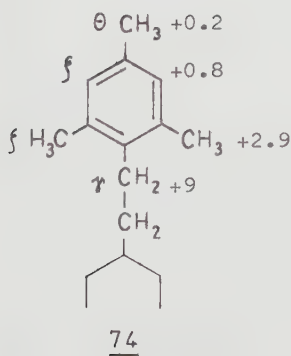
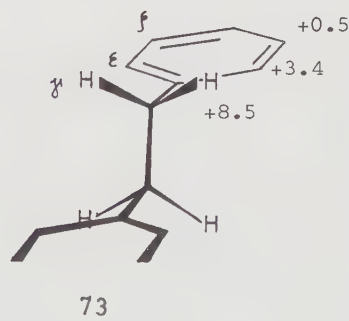
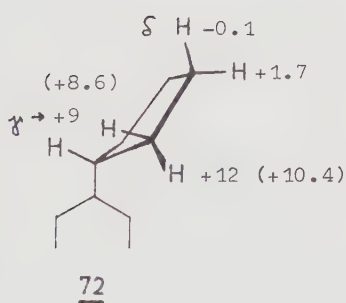
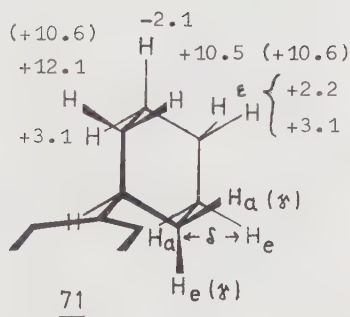
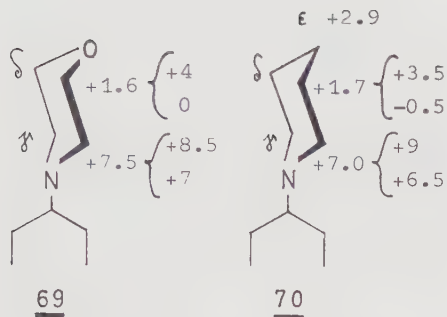
67a



67b



68



Allyl-Derivats ebenfalls getrennt; ^{159a)} jedoch sind diese beiden δ -Verschiebungen untereinander und mit denen des analogen 1-Propyl-ATI-Komplexes praktisch identisch.

Aus den Intensitäten im 1-Propyl- (60) und 1-Oxapropylrest (61) erhält man unmittelbar die Zuordnung der γ -Methylen- und δ -Methylprotonen. Die Verschiebungen im 1-Oxapropyl liegen um nur ca. 20% höher als im 1-Propyl. Das Sauerstoffatom in 61 scheint also das Abklingen der Spindichte-Übertragung mit steigender Kettenlänge etwas weniger zu dämpfen als ein sp^3 -Kohlenstoffatom.

Eine der beiden Methylgruppen im 2-Butyl-Derivat 67 besitzt dieselbe Verschiebung wie die Methylgruppen der Isopropyl-Verbindung 66; wir ordnen sie daher dem γ -Typ zu. Die zweite Methylgruppe mit δ -Verschiebung erscheint an derselben Stelle wie das Sechsprotonensignal der δ -Wasserstoffatome im 3-Pentyl-Komplex 68. Sowohl in 67 als auch in 68 sind die Protonen der γ -Methylengruppen erstaunlicherweise nicht mehr äquivalent. Mit fallender Temperatur nimmt die Nichtäquivalenz zu, weil die (reduzierte) Hochfeldverschiebung des einen Protons sich verstärkt, während die Verschiebung des anderen negativen Werten zustrebt (s. Abbildungen 13 und 14). Die Chiralität der 2-Butylgruppe kann nicht Ursache der Nichtäquivalenz und des Temperatureffekts der beiden γ -Methylenprotonen sein, denn die γ -Protonen des insgesamt achiralen 3-Pentyl-Substituenten verhalten sich genauso. Vielmehr befinden sich die beiden γ -Protonen in 67 und 68 stets in verschiedener Umgebung; sie sind also diastereotop.

Die naheliegende Vermutung, daß die Orientierung der γ -Wasserstoffatome relativ zum spintragenden Orbital am Chelatring dafür verantwortlich sei, läßt sich folgendermaßen belegen:

Aus der Analyse im Kapitel 6 ergab sich für 3n (= 73) der Ruhewinkel θ_0 der C^3C^4 -Rotation zu 60° und folglich, wie auf Seite 46 bereits besprochen, antiperiplanare Anordnung von Phenyl-Substituent und Chelatring. In dieser Konformation weisen die γ -Protonen von 73 und 74 (Verschiebungen +8.5 bzw. +9ppm) also auf das π -Elektronensystem des Chelatrings zu (syn-Stellung).

Die stark positiv verschobenen γ -Wasserstoffatome in 67 und 68 absorbieren bei noch höheren Feldstärken.

Für das 2-Butyl-Derivat 3q sind die Konformationen 67a und 67b mit den Ergebnissen der Konformationsanalyse nach Kapitel 7 in

Einklang. Die günstige, gestreckte Zick-Zack-Anordnung der Alkylketten liegt in beiden Konformeren vor. In 67b und in den primären Alkyl-Substituenten (vergl. z.B. 73) ist die Anordnung der α -Protonen gleich. Die Nichtäquivalenz der α -Protonen muß daher durch die Konformation 67a erklärt werden, in der eine der $C^{\beta}H^{\alpha}$ -Bindungen von der Spinquelle wegzeigt (anti-Stellung). Die stark positive α -Verschiebung sollte somit dem syn-Proton und die weniger positive dem anti-Proton zugeordnet werden. Ein Vergleich mit den cyclischen Verbindungen 71 und 72 belegt ebenfalls, daß syn-Anordnung der α -Protonen mit großer positiver Verschiebung gekoppelt ist. Die große Verschiebungsdifferenz zwischen syn- und anti- α -Wasserstoffatomen fällt bei den n-Alkylgruppen von 59, 60, 63, 64, 73 und 74 wegen Mittelung durch thermisch angeregte Rotation fort.

In der Morpholino-Verbindung 69 sind die axialen und äquatorialen α -Protonen ebenso wie die δ -Protonen wegen der raschen Inversion am Stickstoffatom äquivalent. Bei tiefen Temperaturen findet man sowohl für α - als auch für δ -Wasserstoff je zwei Zweiprotonensignale (s. Abbildung 40), weil die Ringinversion "einfriert". Die ϵ -Verschiebung, ein Signal der Intensität zwei, erscheint in der Piperidino-Verbindung 70 noch zusätzlich. Bei Temperaturen über -40° sind ϵ - stärker als δ -Protonen verschoben. Kühlt man 70 unter -40° , spalten sowohl α - als auch δ -Absorptionen in Zweiprotonensignale auf. Dagegen bleibt die ϵ -Verschiebung bis -60° unverändert und liegt bei tiefen Temperaturen asymmetrisch zwischen den beiden δ -Verschiebungen (s. Abbildung 41). Die ϵ -Verschiebung übertrifft deshalb bei höheren Temperaturen nur scheinbar die δ -Verschiebung, welche aus einer positiven und einer schwach negativen Verschiebung durch die Inversion am Stickstoff gemittelt wird.

Im Cyclohexyl-Derivat 71 besitzt der carbocyclische Sechsring sicherlich nur geringe konformative Beweglichkeit, weil die Ringinversion den sperrigen Chelatrest von der äquatorialen in die ungünstige axiale Stellung bringen würde. Die Beobachtung getrennter, nicht koaleszierender Absorptionen der äquatorialen und axialen α - und δ -Protonen überrascht daher nicht. Die Zuordnung folgt aus Vergleichen mit 67 und 70. Das zu höherem Feld verschobene α -Signal (s. Abbildung 16) wird dem äquatorialen, mehr zum Chelatring hin orientierten Proton zuerkannt. Das Zwei-

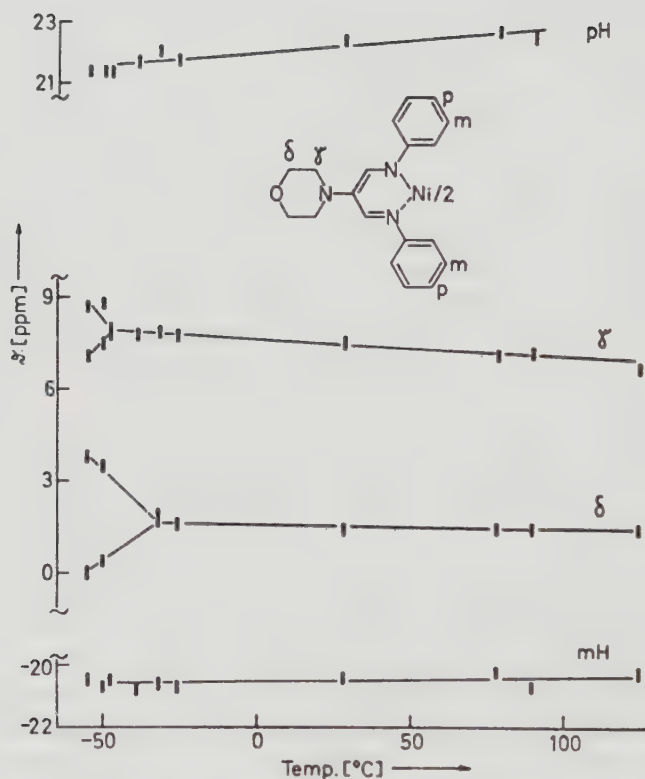


Abb. 40. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3x in Abhängigkeit von der Temperatur

protonensignal mit negativer Verschiebung wird den äquatorialen δ -Protonen zugeordnet, weil der Bindungsweg entlang des Sechsrings zum C^3 -Atom ein planares W bildet. Die Weiterleitung positiver Spindichte (= negative Verschiebung) in der Ebene entlang eines W-förmigen Weges gelingt nämlich besonders gut. Auf diese "planare W-Wechselwirkung" trifft man auch in der Theorie der NMR-Kopplungskonstanten. ¹⁶¹⁾ So ist die in 77 eingezeichnete Fernkopplung besonders groß. ¹⁶¹⁾ Auch im ESR-Spektrum des Benzoyl-Radikals 78 läßt sich nur die Kopplung zum m-Wasserstoff auflösen. ¹⁶²⁾

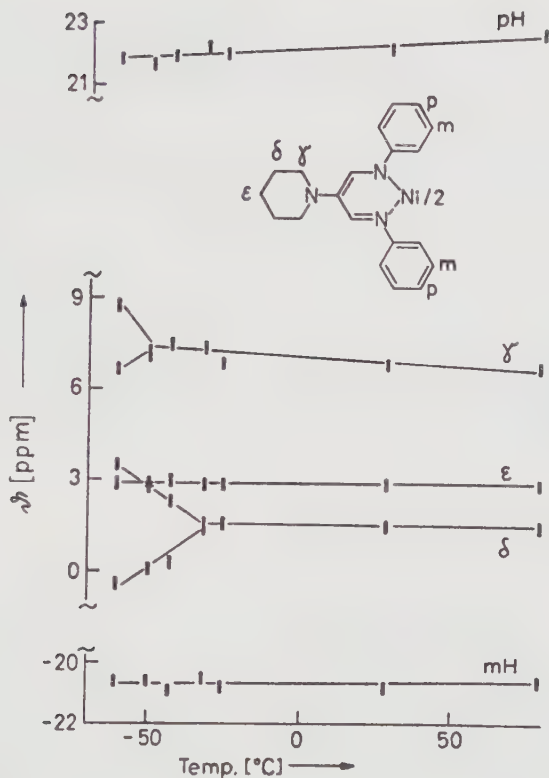
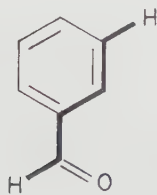
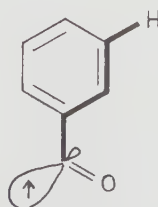


Abb. 41. Reduzierte Verschiebungen δ_i von **3y** in Abhängigkeit von der Temperatur



77



78

Ganz analog verfährt man bei der Interpretation des Cyclopentyl-Derivats 72. Hier wandert die äquatoriale δ -Verschiebung erst bei tiefen Temperaturen in den negativen Bereich (s. Abbildung 15).

Die Zuordnung der Phenylsignale in 73 und 75 gelingt durch geeignete Methylsubstitution in 74 und 76. Die Verschiebungen in dieser Reihe entsprechen ungefähr denen der η - bis ϵ -Protonen in den Alkyl- und Cycloalkyl-Verbindungen 63, 64, 71 und 72. In 75 und 76 fällt die geringe ϵ -Verschiebung auf, während die Verschiebung der sechs δ -Protonen in 74 um etwa 2ppm positiver ist als die übrigen δ -Verschiebungen. In der θ -Stellung von 74 ist erst in einer Distanz von sieben C-C-Bindungen zum Chelatring offenbar die Nachweisgrenze für weitreichende Spindichte-Übertragungen erreicht.

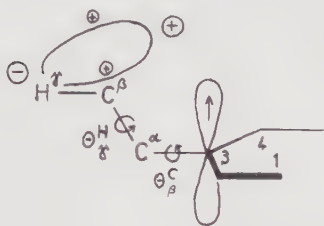
12.2 Theorie der η -Verschiebung

Die Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektron und η -Protonen bestand bis vor kurzem aus einer Anzahl einander widersprechender Hypothesen. MO-Rechnungen auf der Basis des Extended-Hückel-Verfahrens ^{163,164} ergaben ausschließlich negative Verschiebungen (d.h. positive Spindichten), weil sie nur die Delokalisierung der Spindichte erfassen. Auch verfeinerte Berechnungen beheben diesen Mangel nicht. ¹⁶⁵ Rechnet man nur mit der Spinpolarisation und vernachlässigt die Delokalisierung, ^{166,167} so erhält man zwar auch positive Verschiebungen (d.h. negative Spindichte), aber wieder keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. ¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ Die Valence-Bond-Methode ¹⁷¹ gestattet die Berechnung von Spindichten beiderlei Vorzeichens und der Winkelabhängigkeit; doch wurden die Vorzeichen dabei gerade umgekehrt zu den experimentellen vorhergesagt. ^{169,170}

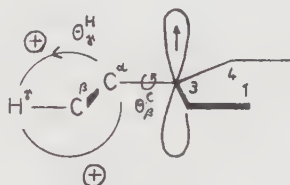
Aus ESR- und NMR-Untersuchungen an Radikalen wird geschlossen, daß auf η -Wasserstoff in anti-Stellung Spindichte ohne Vorzeichenwechsel, in syn-Stellung aber mit Vorzeichenwechsel übertragen wird. ^{170,172-176} Wenn Rotation möglich ist, überwiegt die Spinübertragung mit Vorzeichenwechsel. ¹⁷⁷⁻¹⁸¹ Die η -Spindichten rotierender Substituenten sind wie bei uns temperaturunabhängig. ^{110,182,183} Ist die Rotation behindert, trifft man dagegen eine starke Temperaturabhängigkeit der η -Kopplung an: z.B.

vergrößert sich beim Abkühlen des Neopentyl-Radikals die γ -Kopplung mit schließlich nur noch drei Protonen ¹⁸⁴⁾ einer Methylgruppe in (vermutlich) "axialer" Vorzugskonformation.

Große ESR-Kopplungen ergeben sich immer, wenn ein W-förmiger Weg vom spintragenden Orbital über die verknüpfenden Einfachbindungen zum γ -Wasserstoffatom führt, wie in 79 dargestellt. ¹⁸⁵⁻¹⁸⁹⁾



79



80

θ_{γ}^H ist der Diederwinkel zwischen $C^{\beta}H^{\gamma}$ und $C^{\alpha}C^{\beta}$ (hier = 180°) und θ_{β}^C der Diederwinkel zwischen $C^{\alpha}C^{\beta}$ und der Achse des $2p$ -Orbitals (hier = 0°). In 80 ($\theta_{\beta}^C = 90^{\circ}$), wo kein W-Weg existiert, sind die γ -Kopplungen stets beträchtlich kleiner. Russel ¹⁹⁰⁾ hat die Bevorzugung des W-förmigen Übertragungsweges schon früh erkannt und als Homohyperkonjugation aufgefaßt. Die Lage des γ -Protons relativ zum spintragenden Orbital ergibt im 1-Adamantyl-Radikal Winkel θ_{γ}^H und θ_{β}^C , die maximale positive Spindichte zum γ -Wasserstoff gelangen lassen. Diese große γ -Kopplung fällt beim Übergang zum 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Radikal (mit geringerem θ_{γ}^H) stark ab. ¹⁹¹⁾

Eine ab-initio-Rechnung mit beschränkter Konfigurationswechselwirkung ¹⁹²⁾ stützt diese an experimentellen Daten erschlossene Darstellung. Underwood und Mitarbeiter ¹⁹³⁾ studierten mit der SCF-MO-INDO-Methode die Abhängigkeit der γ -Spindichte von θ_{β}^C und θ_{γ}^H . Für den größten Teil der überstrichenen Winkelbereiche bleibt die Spindichte negativ, da hier die Spinpolarisation als Übertragungsmechanismus dominiert. Nur um $\theta_{\gamma}^H = 180^{\circ}$ und $\theta_{\beta}^C = 0^{\circ}$ (s. 79) ragt aus dem "See" der negativen eine steile Klippe positiver Spindichte, verursacht durch Spindelokalisierung. Schon

eine Änderung von θ_{α}^H oder θ_{β}^C um 30° bis 50° läßt die positive Spindichte völlig verschwinden. Im Formelbild 79 sind die theoretischen Resultate mit Hilfe von Gleichung (12) als Vorzeichen von NMR-Verschiebungen dargestellt. Die Rechnung fordert also für die anti-Stellung negative und für die syn-Stellung positive Verschiebungen, wie schon im vorigen Abschnitt aus unseren experimentellen Beobachtungen vermutet wurde. Bei freier Rotation wird die positive Verschiebung überwiegen, weil das Gebiet negativer Verschiebung in anti-Stellung auf einen schmalen Winkelbereich beschränkt ist - auch dies in Übereinstimmung mit unseren Befunden und mit ESR-Daten. 177-181)

Underwood ¹⁹³⁾ hat eine komplizierte empirische Formel seiner theoretischen Winkelabhängigkeit der γ -Spindichte angegeben. Übernimmt man daraus nur die beiden größten Terme, so lassen sich die von uns gemessenen γ -Verschiebungen mit der Gleichung (25) ziemlich gut berechnen, obwohl sie sicher nur eine sehr grobe Näherung ist. ³⁶⁾

$$\gamma_{\gamma} = +11 - 38 \sin^6 \frac{\theta_{\alpha}^H}{2} \cos^2 \theta_{\beta}^C \quad [\text{ppm}] \quad (25)$$

In den Formelbildern 63, 64, 66, 67a, 71 und 72 sind die berechneten γ -Verschiebungen in Klammern angegeben.

In 59 rotiert die Methylgruppe völlig, die Äthylgruppe nahezu frei (s. Kapitel 6). Unter diesen Bedingungen beträgt der Durchschnittswert von $\sin^6$ etwa 0,315 und für $\cos^2$ 0,5, womit sich aus Gleichung (25) die γ -Methylverschiebung zu +5ppm ergibt. Mit steigender Temperatur wächst die experimentelle γ -Verschiebung in Abbildung 2 nur ganz schwach an, wie für nahezu ungehinderte Rotation zu erwarten.

Die Rotation der Isopropyl- und der 2-Butyl-Substituenten erfolgt nicht so leicht (s. Kapitel 7; Rotationsbarrieren in Tabelle 5). Die γ -CH₃-Verschiebungen in 66 und 67 sind deshalb weniger positiv, weil sich die γ -Methylgruppen seltener in der Ebene des Chelatrings befinden. Die γ -Protonen von 60, 63 und 64 nehmen wohl überwiegend die syn-Position ein, denn ihre Verschiebungen zeigen keinen Temperaturgang. Die γ -Verschiebung von 61 nimmt hingegen mit steigender Temperatur ab (s. Abbildung 42).

Vermutlich vermehrt sich bei Temperaturerhöhung die Population von Konformeren mit anti-orientiertem γ -Wasserstoff. Cyclopentyl rotiert leicht (s. Kapitel 7). Die berechneten γ -Verschiebungen basieren auf der Annahme von völlig freier Rotation und von Winkeln θ_{γ}^H , die an Stereomodellen gemessen wurden. Die ungünstigere Konformation mit dem Chelatring in pseudoaxialer Stellung sollte bei Temperaturerhöhung vermehrt auftreten. Am Modell erkennt man leicht, daß in dieser Konformation der pseu-

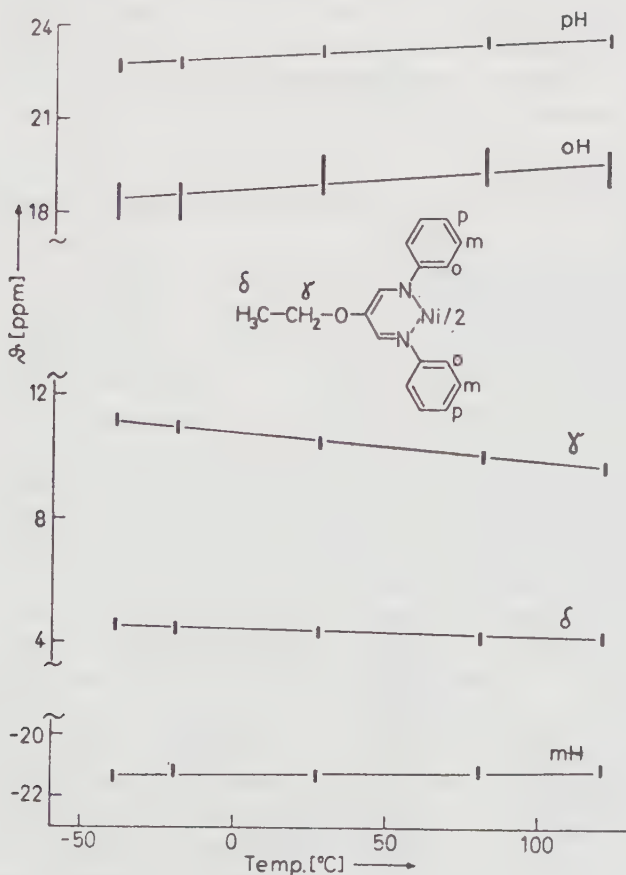


Abb. 42. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3w in Abhängigkeit von der Temperatur

doaxiale γ -Wasserstoff stärker in die anti-Richtung zeigt als in der Vorzugskonformation mit pseudoäquatorialem Chelatring. Damit ist erklärt, warum die Verschiebung des pseudoaxialen γ -Wasserstoffs mit der Temperatur stärker abnimmt als die des pseudoäquatorialen (s. Abbildung 15).

Nach Gleichung (25) sollte das anti-ständige γ -Methylenproton in 67a und 68 negativ verschoben sein. Daß dies für 67 erst unterhalb -80° geschieht, liegt wohl an der Beteiligung der zweiten Konformation 67b mit gestaffelten C-C-Bindungen und zwei syn- γ -Wasserstoffen ¹⁹⁴⁾ (d.h. positive Verschiebung !). Aus den mit sinkender Temperatur rasch auseinanderstrebenden Kurven der γ -syn- und anti-Protonen (s. Abbildung 13) entnimmt man, daß die Konformation 67b zunehmend an Gewicht verliert.

12.3 Theorie und Diskussion anderer weitreichender Verschiebungen

Theoretische Vorhersagen aus Valence-Bond-Rechnungen ¹⁷¹⁾ ergeben negative Verschiebungen für δ -Protonen. Der Spinpolarisations-Mechanismus ^{166,167)} verlangt negatives Vorzeichen für δ - und positives für ϵ -Verschiebungen. Da diese Theorien zur Beschreibung der γ -Verschiebung ungeeignet waren, sollte man ihren Voraussagen mit Skepsis begegnen, obwohl INDO-Rechnungen zum gleichen Ergebnis führen. ^{191,195)}

δ -Kopplungen lassen sich in ESR-Spektren wegen ihrer geringen Größe nur selten auflösen. In bicyclischen Verbindungen sind diese Kopplungsbeträge außergewöhnlich hoch, wenn der verbindende Weg zum spintragenden Orbital zick-zack-förmig in einer Ebene (analog zur planaren W-Anordnung der γ -Protonen) verläuft. ^{169, 170,190,193,196)} Bei Abweichungen von dieser Anordnung nimmt die δ -Kopplung ab. ^{77,170,172,181,193,197)} Die NMR-Verschiebungen sind, wegen Übertragung positiver Spindichte, negativ ^{170,198)} und werden positiver, wenn kein planarer Zick-Zack-Weg existiert. ^{172,175)} Weitere NMR-Untersuchungen an Radikalen weisen ebenfalls auf gleiches Vorzeichen der Spindichte an Spinquelle und δ -Protonen hin. ^{172-174,177,179)} Für die ϵ -Verschiebung wurden sowohl negative ^{180,181)} als auch positive Vorzeichen ermittelt. ^{176,198)}

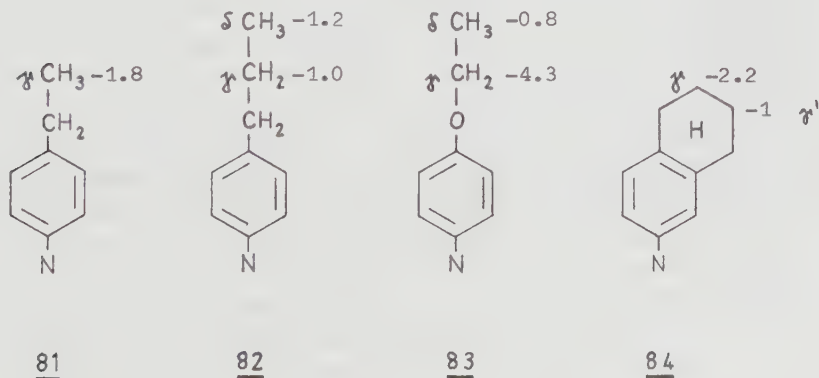
Die δ -Verschiebungen unserer Verbindungen sind für Methylengruppen (63,64), frei rotierende Methylgruppen (60,61) und aromatischen Wasserstoff (75,76) ungefähr gleich groß und positiv. Erst wenn durch Ringschluß die syn-Konformation unerreichbar wird, fallen die δ -Verschiebungen ab. In 71 und 72 und in den Tieftemperspektren von 69 und 70 findet man nämlich die erwartete Vorzeichenumkehr für das äquatoriale anti- δ -Proton. Diese negative Verschiebung als Folge der planaren Zick-Zack-Anordnung diene zugleich als Zuordnungskriterium.

Die Verschiebungen des Cyclohexyl-Substituenten 71 unterscheiden sich stark von den Pseudo-Kontaktverschiebungen.¹⁹⁹⁾ Andererseits stimmen sie mit den δ -Verschiebungen des Cyclohexyl-ATI-Derivats¹⁹⁸⁾ überein, sofern man die dort angegebene Zuordnung der δ - und ϵ -Protonen vertauscht. Damit erzielt man auch Übereinstimmung mit den in derselben Arbeit¹⁹⁸⁾ beschriebenen δ -Verschiebungen des 1-Adamantyl-Derivats.

Die Verschiebungen der ϵ -Protonen in 63, 64, 70, 71 und 73 sind temperaturunabhängig und positiv; d.h. eine Winkelabhängigkeit ist nicht zu erkennen. Die zu klein ausgefallenen ϵ -Verschiebungen in 75 und 76 könnten dadurch erklärt werden, daß noch eine gringe Wechselwirkung des aromatischen π -Systems mit dem Chelatring möglich ist (vergl. 12.5).

12.4 Weitere Beispiele weitreichender Verschiebungen

Ganz anderer Natur sind die weitreichenden Verschiebungen in den Alkyl-Substituenten der Anilinogruppen. Die Beispiele 81 bis 84



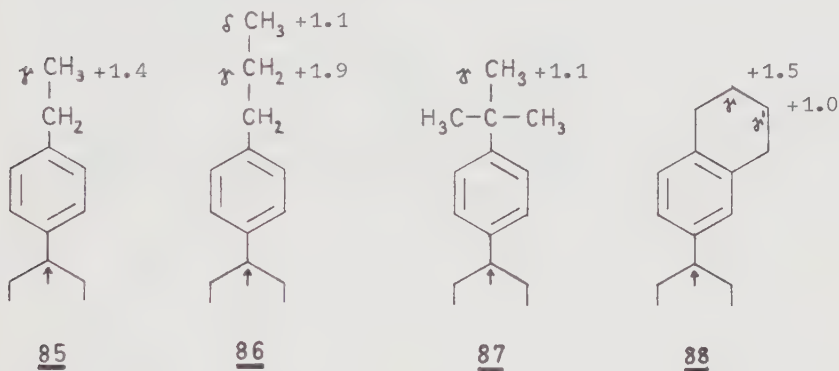
sind aus den Daten der Komplexe 3ff, 3gg, 3hh und 3ii zusammengestellt. Trotz positiver Spindichte in p-Stellung des Anilino-rests (s. Kapitel 9.1) sind alle η - und δ -Signale entgegen der oben geschilderten Theorie negativ verschoben. Daß diese Tieffeldverschiebung auch auf die Anilino-Wasserstoffe wirkt, hatten wir bei der Diskussion der Winkelabhängigkeit der β -Verschiebung am Anilino-rest bereits geschlossen. Ähnliches beobachtete man schon früher an den ATI-Nickelkomplexen ¹⁹⁸⁾ 1 und den unsubstituierten Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexen. ^{44,200)} Für die angeblich eintretende Vorzeichenumkehr in der δ -Stellung ²⁰⁰⁾ finden sich bei uns keine Hinweise.

Auch die Protonensignale der Alkyl-Substituenten eines Stickstoffatoms, das mit dem Nickel direkt verknüpft ist, sind zu tiefem Feld verschoben. ^{159a,198,201,202)} Negative und positive Verschiebungen mißt man an Komplexen mit konformativ festgelegten Aminen ⁷⁷⁾ oder Phosphinen. Dagegen registriert man bei den ATI-Derivaten selbst in größerer Entfernung vom Nickel positive η -Verschiebungen erst dann, wenn die syn-Anordnung durch Ringschluß erzwungen wird. ¹⁹⁸⁾

Die eben besprochene Tieffeldverschiebung tritt anscheinend immer dann auf, wenn die Spinfortleitung von der Koordinationsstelle des Metalls noch auf anderem Wege als über ein 2p-Orbital erfolgen kann. Unsere Beispiele und die aus der Literatur sind möglicherweise durch Delokalisierung positiver Spindichte im σ -Gerüst erklärbar. Aus ¹³C-Kontaktverschiebungen sind ähnliche Schlüsse gezogen worden. ⁷⁸⁾

Die generelle Hochfeldtendenz der weitreichenden Verschiebungen in den Abschnitten 12.1 und 12.3 steht im Widerspruch zu Literaturangaben, ^{106,201)} wonach Tieffeldverschiebung die Regel zu sein schien. Jedenfalls fanden gelegentlich beobachtete Hochfeldverschiebungen wenig Beachtung. ²⁰³⁾ Man könnte einwenden, daß unsere Hochfeldverschiebungen in 59 bis 76 durch Überlagerung positiver Verschiebung unbekannter Ursache zustandekommen. Sie würden infolgedessen gar nicht den einfachsten Fall weitreichender Spinübertragung repräsentieren, obwohl sie durch das INDO-Modell gut wiederzugeben waren. Diese Möglichkeit kann durch den folgenden Vergleich weitreichender Verschiebungen ausgeschlossen werden. Die ξ -Verschiebung von 64 liegt, genau wie die des p-Methyls im 3-Mesitylacetylaceton-dianil-Nickelkomplex, ⁹⁴⁾ schon

nahe bei Null. Auch ein vom Nickelatom eventuell ausgehender Zusatzeffekt müßte in dieser Entfernung weitgehend abgeklungen sein. Verlängert man die Alkylkette in der p-Stellung eines konjugierten Phenyls in 85 bis 88 über δ -Wasserstoff hinaus, dann steigen die η - und θ -Verschiebungen in positiver Richtung erneut an. Da diese Verschiebungen aus der Wechselwirkung mit der positiven Spindichte im 2p-Orbital am pC-Atom resultieren, entspricht die η - einer γ - und die θ - einer δ -Verschiebung, wie in den Formelbildern 85 bis 88 angegeben.



Die Einführung einer π -Spinquelle in einer Entfernung vom Zentralatom, wo vom Nickel "direkt" induzierte Zusatzverschiebungen weitgehend abgeklungen sein müssen, bewirkt also erneut Hochfeldverschiebung.

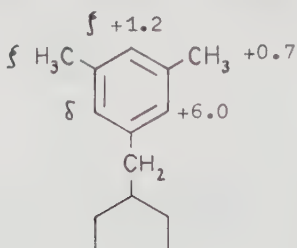
Der Vergleich der γ - und δ -Verschiebungen in der Reihe 85 bis 88 mit 59 und 60 lehrt, daß ein eingeschobener Phenylring Spindichten in entsprechenden Positionen auf etwa ein Viertel abschwächt. Dieser Faktor stimmt hinreichend genau mit dem für den winkelabhängigen Anteil der β -Verschiebungen (π -Mechanismus ?) bestimmten Abklingfaktor von 1/6 bis 1/7 (Kapitel 8) überein. Die weitreichenden, positiven Verschiebungen leiten sich in der p-Stellung der 3-Phenylgruppe vermutlich vollständig und in der 3-Position des Chelatrings wohl überwiegend aus der Wechselwirkung mit dem nächst benachbarten 2p-Orbital ab.

12.5 Elektronenleitfähigkeit nichtkonjugierter Substituenten

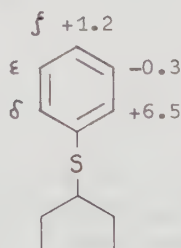
Die Diskussion der weitreichenden Spinübertragungen in Alkylketten hatte für Sauerstoff und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff etwa die gleiche Durchlässigkeit für Spindichte ergeben. Das gilt auch für ein Stickstoffatom, wovon ein Vergleich von 70 mit 71 überzeugt.

Die Wechselwirkung zweier π -Systeme wird offenbar durch eine dazwischenliegende Isolator-Methylengruppe noch nicht völlig unterbunden. Die Arylverschiebungen von 75, 76 und 89 sind untereinander sehr ähnlich und zeigen, extrem abgeschwächt, ein der konjugierten 3-Phenylgruppe verwandtes Muster der Spindichte-Verteilung, nämlich auffallend geringe ϵ -Verschiebung.

Nach der Konjugation über ein gesättigtes Kohlenstoffatom wurde bereits gesucht. Sie erwies sich auch mit anderen Untersuchungsmethoden als ziemlich ineffektiv. ^{204,205)}



89



90

In 90 ist die Analogie zur Spindichte-Verteilung des konjugierten Phenyls noch ausgeprägter (negative ϵ -Verschiebung der m-Protonen ! s. Abbildung 43). Möglicherweise liegt dies an erhöhter Durchlässigkeit des Schwefels für π -Spindichte.

Vollständige Isolierung von zwei benachbarten π -Systemen gelingt erst durch die Zwischenschaltung von zwei Methylengruppen in 73 und 74. Die ungewöhnlich positiven δ -Verschiebungen in 75, 76 und 90 lassen vermuten, daß sich die δ -Wasserstoffe (o-Stellung) selten in der anti-Anordnung (negative Verschiebung !) zum spintragenden Orbital befinden. Dabei käme nämlich der zweite o-Wasserstoff zwangsläufig in syn-Stellung, woraus eine Behinderung der Anilinogruppe des gegenüberliegenden Chelatrings re-

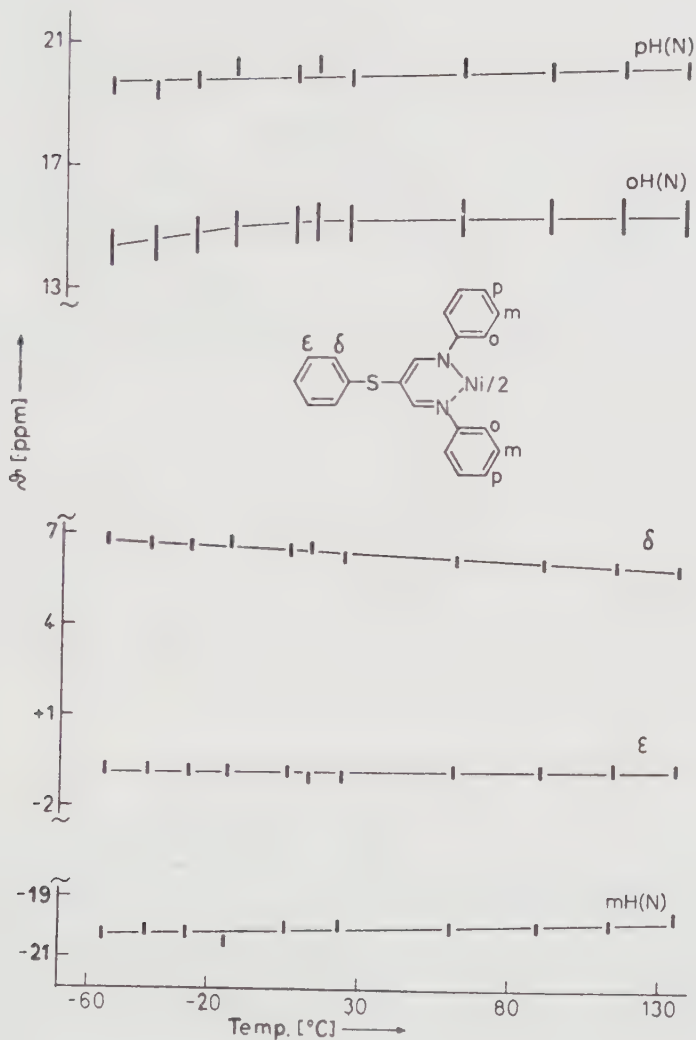


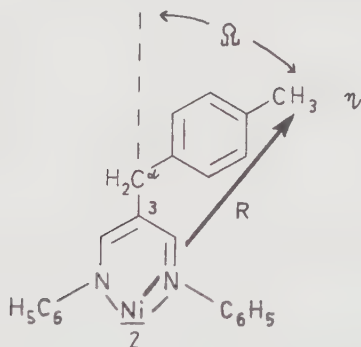
Abb. 43. Reduzierte Verschiebungen δ_i von 3z in Abhängigkeit von der Temperatur

sultieren würde. Im 10-Benzyl-Xanthyl-Radikal ¹¹⁰⁾ existiert keine derartige Behinderung und deshalb zeigt sich im ESR-Spektrum nur eine sehr kleine aromatische Zweiprotonenkopplung. Die Elektronenleitfähigkeit von Heteroatomen wurde an Nickelkomplexen schon einmal kursorisch untersucht. ^{159a)} Aus den Kontaktverschiebungen schloß man auf gleich gute Leitfähigkeit von Sauerstoff und Schwefel, die jedoch von Stickstoff etwas übertroffen wird. ^{159a)} Untersuchungen an heterocyclischen Substituenten ergaben ein ähnliches Bild. ²⁰⁶⁾ Nach ESR-Messungen soll Stickstoff dagegen ein guter Spindichteleiter sein. ²⁰⁷⁾ Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Messung der paramagnetisch induzierten Verschiebungen in substituierten Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexen 3 die Verfolgung der Spindichte-Fortleitung durch Heteroatome und in Kohlenstoffketten erlaubt. Bruchteile eines ungepaarten Elektrons in den Liganden dieser Komplexe stören die ursprüngliche Elektronen-Verteilung kaum. Die Kernresonanz erfaßt diese Änderungen des elektronischen Grundzustands; hingegen hängen die Meßgrößen anderer Untersuchungsmethoden vom Unterschied zweier elektronischer Zustände ab. Die NMR-Verschiebungen bieten also ein empfindliches und einfach anzuwendendes Verfahren an, weitreichende elektronische Wechselwirkungen im Grundzustand zu messen.

12.6 Die Rolle der Pseudo-Kontaktverschiebung

Mit der Entfernung vom Zentralatom stetig abnehmende shifts sind prinzipiell auch mit der isotropen Pseudo-Kontaktverschiebung vereinbar. An der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen kann man bei unseren Nickelverbindungen 3 Kontakt- und Pseudo-Kontaktverschiebung nicht unterscheiden, denn sowohl Gleichung (9) als auch Gleichung (13) enthalten die $1/T$ -Abhängigkeit. Allerdings sprechen schon die gelegentlich beobachteten Vorzeichenwechsel einiger weitreichender Verschiebungen und der starke Temperaturgang der β -Verschiebungen dafür, daß die Pseudo-Kontaktverschiebung allein keinesfalls zur Erklärung der Phänomene ausreicht. Eine Vorzeichenumkehr des Pseudo-Kontaktshifts sollte erst eintreten, wenn ϑ , der Winkel zwischen magnetischer Hauptachse und Ortsvektor R (Ni - Proton), 55° überschreitet (s.Glei-

chung 13 und 91), was in unseren Beispielen nirgends zutrifft. In den Kapiteln 6, 7 und 8 ist dargelegt worden, daß 75 bis 90% der gemessenen Verschiebungen aus dem winkelabhängigen Anteil δ_2 der reduzierten Verschiebung bestehen. Thermisch angeregte Rotation um die C^3C^α -Bindung ruft auch die Temperaturabhängigkeit der reduzierten β -Verschiebungen von 91 hervor. Die C^3C^α -Bindung liegt in der Symmetrieachse der Komplexe 3, die vermutlich mit der magnetischen Hauptachse zusammenfällt, wie Untersuchungen ⁶²⁾ an den verwandten Komplexen 2 nahelegen. Da R und Ω gegen eine Rotation um diese Achse invariant sind, kann δ_2 keinen dipolaren Anteil enthalten. Analoges gilt für die δ_2 -Parameter der 3-Phenylgruppe. Nur an den kleineren, winkelunabhängigen Beiträgen δ_0 könnte demnach auch die Pseudo-Kontaktverschiebung beteiligt sein.



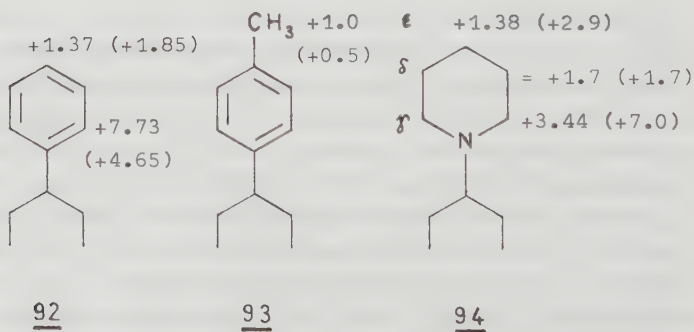
91

In 91 verändert keine der möglichen Rotationen die Lage der η -CH₃-Gruppe relativ zur Symmetrieachse. R und Ω können berechnet werden, wenn man die üblichen Bindungslängen und -winkel zugrunde legt. Führt man die η -Verschiebung (+0.6ppm) in 91 vollständig auf Pseudo-Kontaktverschiebung zurück, so kann man für 91 und geeignete andere Komplexe mit Gleichung (13) die zu erwartenden dipolaren Verschiebungen berechnen. Für das 2-Wasserstoffatom in 3aa (s. 92) errechnet man auf diese Weise +7.73ppm, für das 4-Proton +1.37ppm und für die 4-Methylgruppe von 93 +1.0ppm. In den Formeln 92 und 93 sind diese Werte dem winkelunabhängigen Verschiebungsanteil δ_0 (in Klammern) gegenübergestellt. Es ergibt sich in keinem Fall eine systematische Übereinstimmung. Die

relative Pseudo-Kontaktverschiebung verringert sich beim Übergang von 4-H zu 4-CH₃ um den Faktor 0,73, während δ_{O} mit dem Faktor 0,26 fast dreimal so stark abfällt. Das Abklingen der relativen Pseudo-Kontaktverschiebungen von 2-Wasserstoff über 4-Wasserstoff nach 4-Methyl paßt nicht zum Gang von δ_{O} . δ_{O} des 4-Wasserstoffs übersteigt nämlich die berechnete dipolare 4-Verschiebung, während umgekehrt für die anderen Protonen die relativen Pseudo-Kontaktverschiebungen größer als die entsprechenden δ_{O} sind: d.h. auch in δ_{O} kann nur ein untergeordneter Beitrag der isotropen, dipolaren Verschiebung enthalten sein.

In den weitreichenden Verschiebungen verbirgt sich allenfalls ein geringer Anteil der Pseudo-Kontaktverschiebung. Der Piperidinoring von 70 ist bei Raumtemperatur effektiv planar. Auf dieser Basis berechnete und auf die δ -Verschiebung normierte Pseudo-Kontaktverschiebungen nehmen vom γ - zum δ - und ϵ -Proton hin ab (s. 94). In Wirklichkeit liegt die ϵ -Verschiebung aber über der δ -Verschiebung (experimentelle Werte in Klammern), was nicht möglich wäre, wenn ein spürbarer Pseudo-Kontaktanteil beitragen würde.

Eine quantitative Aussage über den Anteil der Pseudo-Kontaktverschiebung in den Komplexen 3 ist mit dem vorliegenden Material nicht möglich. Doch scheint die Annahme realistisch zu sein, daß er, wenigstens für die Verschiebungen der 3-ständigen Substituenten, innerhalb der Grenzen unserer Meßfehler (ca. ± 0.5 ppm) liegt.



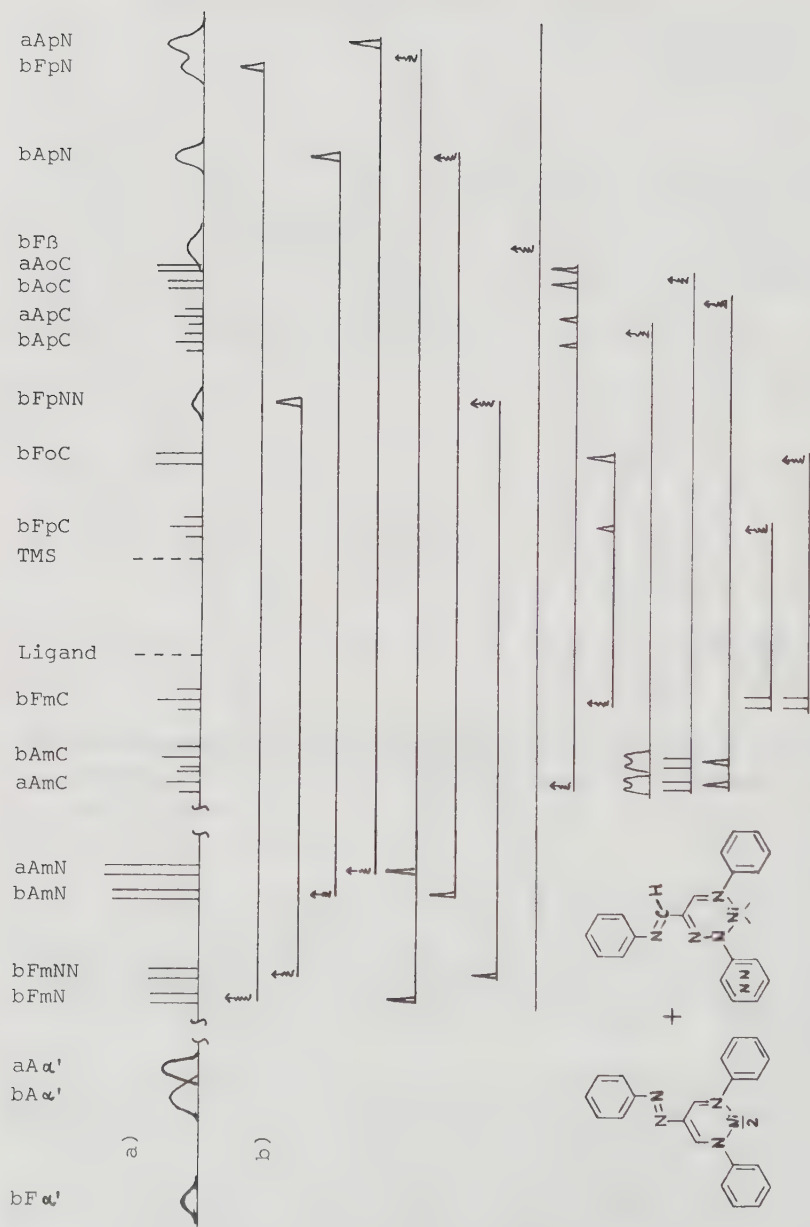


Abb. 44. a) Schematisches NMR-Spektrum des Präparats 3tt
b) Doppelresonanzexperimente (schematisch)

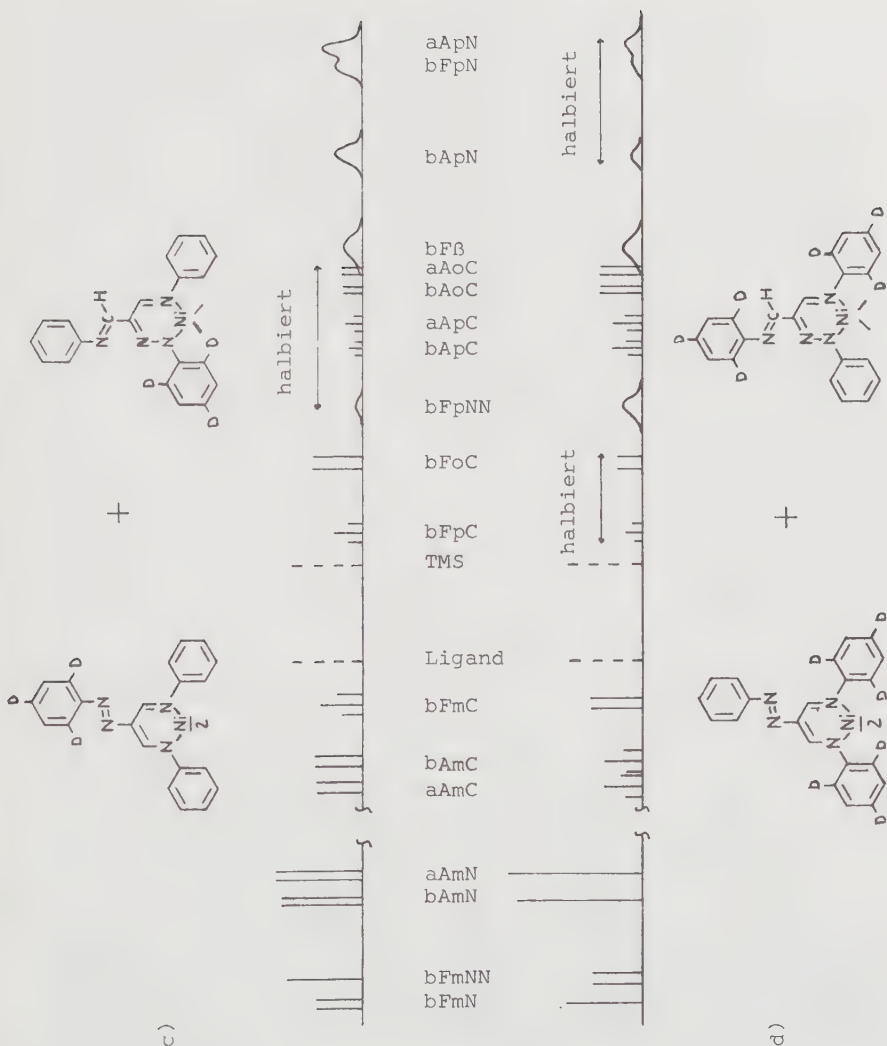
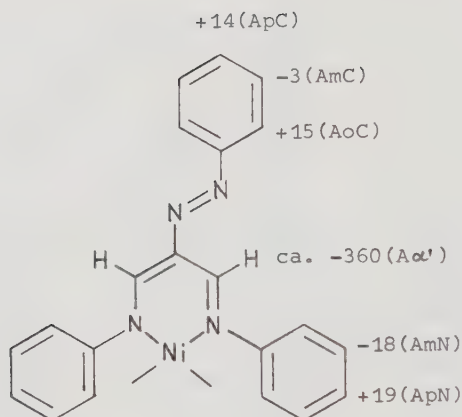


Abb. 44. Schematische NMR-Spektren von

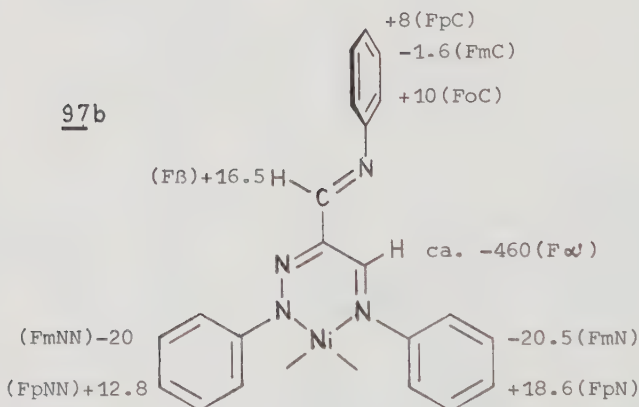
c) 3tt mit Deuterium in der Benzolazogruppe

d) 3tt mit Deuterium in den Anilinogruppen

97a



97b



terium besetzt sind. Die Abbildung 44d zeigt, daß im daraus gewonnenen Nickelkomplex die Intensitäten in zwei Regionen des NMR-Spektrums bei unveränderter Feinstruktur halbiert sind. Diese Signale kommen also den p- oder o-Protonen in Anilino-resten im Komplex 97a mit Azo-Substituent (ApN) oder im Komplex 97b mit Iminomethyl-Substituent (FoC, FpC) und nur einer chelatisierten Anilino-gruppe (FpN) zu. Hingegen besitzt die chelatisierte Azo-gruppe in 97b ein p-Signal (FpNN) mit unveränderter Intensität. In Einklang mit den bisherigen Erfahrungen liegen die Resonanz-absorptionen der m-Protonen der Phenylgruppen in 1- bzw. 5-Stellung bei -18 bis -21ppm. Der Vergleich der Abbildungen 44a und 44d lehrt, daß die ursprünglich in allen vier Dubletts sichtbare

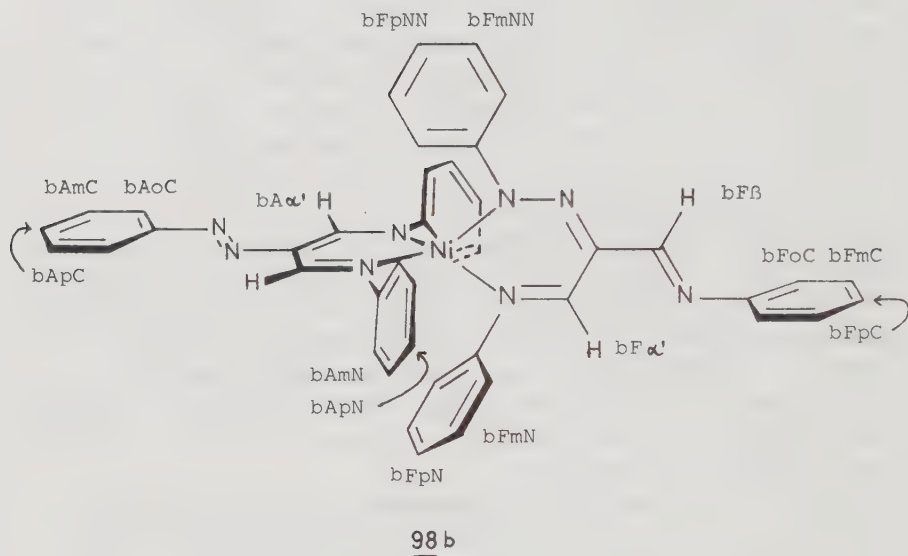
^1H - ^1H -Kopplung beim Deuteriumeinbau bei drei Signalen nicht mehr aufgelöst ist. Das noch immer als Dublett auftretende vierte Signal gehört also zur chelatisierten Benzolazogruppe (FmNN). Schließlich hat sich das wenig verschobene Triplet (FmC) zum Dublett vereinfacht; die ursprüngliche Kopplung mit o- und p-Protonen im Phenyliminomethyl-Substituenten von 97b ist durch die Kopplung mit o- oder p-Protonen ersetzt worden, wie für 50proz. Deuterierung zu erwarten.

In keinem Fall lassen sich Signale für o-Protonen der Phenylgruppen in Stellung 1 bzw. 5 eindeutig lokalisieren. Sie sind offenbar so stark verbreitert, daß sie sich vom Untergrund kaum noch abheben, was auch bei den früher beschriebenen Komplexen gelegentlich der Fall war. Mit der ungewöhnlichen Verbreiterung bricht auch die Kopplung zu den benachbarten m-Protonen zusammen, die folglich wegen der p-Kopplung nur noch als Dubletts erscheinen (s. Abbildung 44a).

Die Diazotierung des partiell deuterierten Anilins mit anschließender Azokupplung und Kondensation mit deuteriumfreiem Anilin liefert Ligandengemisch 95/96, welches nur in der Benzolazogruppe Deuterium enthält. Im NMR-Spektrum des Nickelkomplexes (Abbildung 44c) ist nur eines der m-Signale verschärft, nämlich FmNN. Mit halbierter Intensität treten nun die Absorptionen der o- und p-Protonen des Benzolazo-Substituenten in 97a (AoC, ApC) und der chelatisierten Benzolazogruppe in 97b (FpNN) auf.

Zur Deutung des mehrfachen Auftretens zahlreicher Absorptionen geht man am besten von den m-Signalen um -18 bis -21ppm aus, deren Zuordnung wegen ihrer Lage von vornherein am sichersten ist. Messungen an Proben verschiedener Komplex-Chargen und unterschiedlichen Alters zeigen, daß von den vier Dubletts die drei am stärksten negativ verschobenen stets im Intensitätsverhältnis 1:1:2 erscheinen. Sie sollten also dem gleichen Komplex b angehören. Als einfachste strukturelle Möglichkeit bietet sich 98b an; in diesem Komplex ist je ein Ligand 95 und 96 mit Nickel zusammengetreten.

Die genannten Signalgruppen entsprechen dann dem Intensitätsverhältnis 2:2:4 für bFmN, bFmNN und bAmN. Auch alle weiteren Absorptionen treten mit den richtigen Intensitäten auf; stellvertretend seien die "Aldehydprotonen" (α') am Chelatring angeführt, die in Abbildung 44a als bF α' und bA α' (1:2) erscheinen.

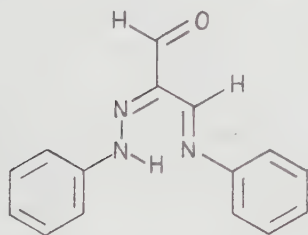


Ein zweiter in der Lösung vorliegender Komplex a besitzt dann nur noch ein "Aldehydsignal" ($aA\alpha'$) und ein Dublett für m-Wasserstoff ($aAmN$). Es dürfte sich demnach um den symmetrischen Nickelkomplex 97a mit zwei gleichen Liganden 95 handeln, da in der Tat alle a-Signale nur einfach auftreten (s. Abbildung 44a). Das Intensitätsverhältnis von a-Absorptionen zu entsprechenden b-Signalen beträgt etwa 1:1, ändert sich jedoch etwas bei Messung verschiedener Chargen und vor allem mit dem Alter der Lösung. (Schon früher wurde erwähnt, daß der Austausch komplex-gebundener Liganden ein sehr langsamer Prozeß ist.) In der frischen Lösung liegt also 98b in etwa doppelt so hoher Konzentration wie 97a vor, so daß beispielsweise $bA\alpha'$ (2 Protonen) und $aA\alpha'$ (4 Protonen) mit gleicher Intensität absorbieren. Dasselbe gilt für $bAmN$ (4 Protonen) und $aAmN$ (8 Protonen). Beide Komplexe sind innerhalb der Meßgenauigkeit voll paramagnetisch, da das magnetische Moment in der frischen Lösung den üblichen Betrag (ca. 3.25 B.M.) besitzt.

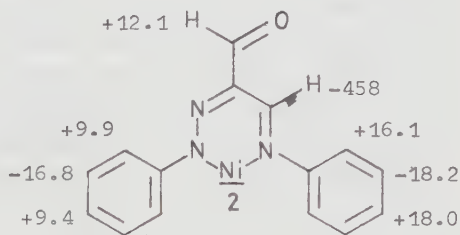
Auf sicherem Boden befindet man sich wieder bei der Zuordnung der zu hohem Feld verschobenen NMR-Signale. Die in Abbildung 44b

schematisch dargestellten Entkopplungsversuche zeigen, welcher Teil des Spektrums sich bei Einstrahlung (1) auf ein bestimmtes Signal ändert. Hierbei stellt sich heraus, daß die Protonen des Phenyliminomethyl-Substituenten (bFmC, bFpC, bFoC) die geringsten o- und p-Verschiebungen aufweisen. Die für ein p-Signal ungewöhnlich geringe Verschiebung bFpNN zeigt Kopplung mit bFmNN; schon die Deuterierung hatte ergeben, daß beide Signale zusammengehören. Bei der Bestrahlung des Signals bFB ändert sich kein Teil des übrigen Spektrums. Dieses Signal kommt also dem Proton des Iminomethyl-Substituenten zu.

Nach etwa einjährigem Aufbewahren der Lösung sind die Absorptionen des Komplexes 98b fast völlig verschwunden. Neben Resten des Komplexes 97a treten neue Absorptionen eines unbekannten Komplexes auf, dessen Verschiebungen denen von 97a ähneln, der aber nach den Intensitäten der deuterierten Verbindung vom Typ b sein müßte. Da die detaillierte Zuordnung derzeit nicht möglich ist, sei auf die Schilderung der zeitlichen Veränderungen verzichtet. Der Verdacht, daß diese Veränderungen auf die allmähliche hydrolytische Bildung des Komplexes 100 zurückzuführen seien, bestätigt sich nicht. Der Ligand 99 wurde aus "Benzolazo-malondialdehyd" und nur einem Äquivalent Anilin dargestellt und in der üblichen Weise weiter zum Nickelkomplex 100 umgesetzt. Dessen NMR-Spek-



99



100

trum besteht bei Raumtemperatur aus drei Gruppen sehr breiter Signale. Temperaturerhöhung bewirkt eine Verschärfung der Signale. Oberhalb $+50^{\circ}$ ist der Komplex in Lösung voll paramagnetisch (μ_{eff} ca. 3 B.M.).

Die reduzierten Verschiebungen δ bei $+80^{\circ}$ sind im Formelbild 100

angegeben. Die Zuordnung wurde aus Doppelresonanzexperimenten abgeleitet. Die zusammengehörenden, geringeren Hoch- und Tieffeldverschiebungen wurden in Analogie zu 97b der Azo-Phenylgruppe zugeschrieben.

Erst weit unter Raumtemperatur registriert man wieder den bei hohen Temperaturen beobachteten Spektrentyp mit scharfen Linien. Die Signalintensitäten und das magnetische Moment nehmen aber nun mit fallender Temperatur ab. Gleichzeitig erscheint eine neue Absorption zunehmender Intensität mit praktisch denselben chemischen Verschiebungen, wie sie der Ligand 99 besitzt. Die IR-Lösungsspektren von 100 weisen bei etwa 1660cm^{-1} eine Carbonylbande mit temperaturunabhängiger Intensität und schwach temperaturabhängiger Wellenzahl auf. Eine Umwandlung in ein Chelatisomer mit O,N-Koordination erscheint damit ausgeschlossen. Der Formyl-malondialdehyd-dianil-Nickelkomplex ⁹⁴⁾ als Vergleichsverbindung absorbiert bei 1630 und 1652cm^{-1} .

Aus den bisher mitgeteilten Beobachtungen und der Reversibilität der NMR-Phänomene schließe ich, daß im Komplex 100 auch die diamagnetische (vielleicht nahezu planare ?) Form auftritt - und zwar bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht bevorzugt. In dieser Beziehung schließt sich 100 somit den Nickelkomplexen vom Typ 1 und 2 an. Die Gleichgewichtskonstanten K wurden unterhalb -20° durch NMR-Integration oder aus dem effektiven magnetischen Moment ermittelt und oberhalb $+50^{\circ}$ aus der Frequenz der koaleszierten NMR-Signale. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit von K ergab $\Delta H = -3.8\text{Kcal/Mol}$ und $\Delta S = -16\text{Clausius}$ als Kenngrößen der Umwandlung der paramagnetischen in die diamagnetische Form. Die Resonanzfrequenz 585Hz des Aldehydprotons im diamagnetischen Komplex paßt gut zum entsprechenden Wert 563Hz im Liganden 99.

Die Koaleszenztemperatur dürfte bei $+10^{\circ}$ ($\pm 10^{\circ}$) liegen. Aus der üblichen ¹⁵³⁾ Formel (hier wegen ungleicher Population eigentlich nicht exakt gültig) erhält man als Schätzwert der freien Enthalpie der Aktivierung $\Delta G_{10}^* = 12\text{Kcal/Mol}$.

13.2 Diskussion

Die reduzierten Verschiebungen der Komplexe 97a und 98b sind alle nahezu unabhängig von der Temperatur (s. Tabelle 50 im Experimentellen Teil). Es ist nicht möglich, die Signalverdopplungen

durch Chiralität der Komplexe (vergl. Kapitel 11.2) zu erklären, da weder 97a noch 98b chiral sind. Selbst ein aus zwei Liganden 96 gebildeter Komplex, für dessen Auftreten in der frischen Lösung sich keine Anhaltspunkte ergaben, wäre zwar chiral, träte aber nur als Antipodenpaar mit identischen chemischen Verschiebungen auf. Auch Rotationsbehinderung der Benzolazogruppe in 97a oder des Phenyliminomethyl-Substituenten in 98b scheint nicht für das mehrfache Auftreten der Absorptionen verantwortlich zu sein, da bis $+121^\circ$ keine prinzipielle Änderung der Spektren beobachtet wird. Derartige Aufspaltungen durch behinderte Rotation verschwinden nämlich schon bei wesentlich tieferer Temperatur.⁹⁴⁾

Aus den Formelbildern 97a und 98b, sowie aus Abbildung 44 geht hervor, daß die Phenylgruppe über eine Azo-Brücke wesentlich mehr Spindichte erhält als über eine Iminomethyl-Brücke. Dies läßt sich am einfachsten durch die Orthogonalität der π -Systeme im Chelatring und in der Iminomethylgruppe erklären. Die Orthogonalität von Phenyl und Iminomethylgruppe hatte schon Minkin¹⁴⁶⁾ durch Racemattrennung entdeckt. Im Gegensatz dazu sollten die π -Systeme von Chelatring und Azogruppierung in 97a wie im trans-Azobenzol²⁰⁸⁾ weitgehend koplanar angeordnet sein.

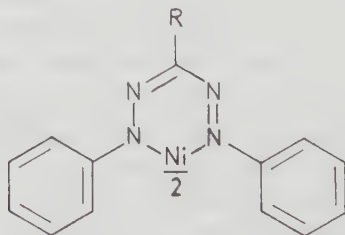
Möglicherweise gehen die sehr unterschiedlichen p-Verschiebungen (FpNN und FpN) in Formel 97b auf dieselbe Ursache zurück. Wenn die Phenylgruppe in der 5-Stellung von 97b im zeitlichen Mittel stärker verdreht ist als die in der 1-Stellung (Typ Azobenzol), so steht die bemerkenswerte Zunahme der FpN-Verschiebung mit veringertem Koplanarität von 5-Phenyl- und Chelatring in Übereinstimmung mit Resultaten von A. Weiß.⁹⁴⁾ Rotationsbehinderung dieser (nicht koplanaren) Phenylgruppen kann weder im Komplex 97a noch im rechten Liganden (F) von 98b zur Aufspaltung der m-Signale führen. Lediglich das m-Signal (bAmN) im linken Liganden von 98b spaltet bei -49° in zwei Komponenten auf, wie aufgrund der Unsymmetrie im gegenüberliegenden Liganden zu erwarten ist.

Die reduzierten Verschiebungen des direkt an die 3-Stellung des Chelats geknüpften Phenyl-Substituenten (vergl. Kapitel 8) verringern sich nur wenig, wenn man zwischen ihn und den Chelatring eine Azo-Brücke einschiebt. Allenfalls die o-Stellung dürfte noch eine geringe positive Verschiebung über das ϕ -Gerüst erreichen (ca. $+2\text{ppm}$ für ϕ -Wasserstoff). Die im Formelbild 97a notier-

ten Verschiebungen entsprechen den relativen Kopplungskonstanten des Benzyl-Radikals gut. An Salicylaldiminato-Nickelkomplexen 2 und ATI-Nickelkomplexen 1 sollten die NMR-Verschiebungen der Benzolazogruppe gleichfalls ganz überwiegend durch π -Spindichte hervorgerufen werden; die beobachteten Verschiebungen^{7c, 147, 159b, 198)} weichen jedoch im o:m:p-Verhältnis beträchtlich voneinander und von unseren Beobachtungen ab.

Am Komplex 100 läßt sich, ebenso wie an den Komplexen 1 und 2,^{6a)} das Gleichgewicht zwischen paramagnetischer und diamagnetischer Form nachweisen. Bei den Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexen 3 haben wir nie ein derartiges Verhalten gefunden. Vermutlich ist die stärkere sterische Pressung in der diamagnetischen Form verantwortlich für die entropiemäßige Benachteiligung. Um Raumtemperatur wandeln sich die diamagnetische und die paramagnetische Form von 100 rasch ineinander um (Koaleszenz). Dies läßt jedoch nicht den Schluß zu, daß das Nickelatom in der tetraedrisch-paramagnetischen Form dabei seine Konfiguration umkehrt, worauf bereits Holm^{6a, 158)} an einem anderen Beispiel hingewiesen hat. 100 stellt meines Wissens den ersten Fall eines Komplexes mit zweizähligen Liganden dar, bei dem die beiden isomeren Formen getrennt beobachtet werden können.

Komplexe vom Typ 100 nehmen, wie schon an den Strukturformeln abzulesen ist, eine Mittelstellung zwischen den temperaturunabhängig voll paramagnetischen Komplexen 3 und den diamagnetischen Formazan-Nickelkomplexen^{44, 48)} 101 ein. Offenbar hängt die Gleichgewichtslage sehr empfindlich von der Struktur der Chelatringe von 3, 100 und 101 ab. Im gemischten Komplex 98b ergab sich noch kein Hinweis auf ein derartiges Gleichgewicht.



14. Zusammenfassung

1. Eine große Anzahl neuer Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexe 3 mit konjugierten, nichtkonjugierten und Hetero-Substituenten wurde dargestellt (s. Tabelle 1). Die Komplexe sind zwischen -60° und $+130^{\circ}$ voll paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 3.15 \pm 0.2$ B.M.). Anzeichen für Assoziationen und Gleichgewichte zwischen planar diamagnetischer und tetraedrisch paramagnetischer Form wurden nicht beobachtet. Der Ligandenaustausch erfolgt äußerst langsam.
2. Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 3 erstrecken sich über einen Bereich von ca. 400ppm mit Hoch- und Tieffeldverschiebungen relativ zu den Liganden. Die Absorptionen ließen sich durch systematische Substitution, Signalintensitäten und Doppelresonanzexperimente eindeutig zuordnen. Substitutionsänderungen beeinflussen die paramagnetisch induzierten Verschiebungen von 3 praktisch nicht. Die meisten Absorptionen gehorchen dem Curie-Gesetz. Beim Auftragen der auf Raumtemperatur "reduzierten Verschiebungen" δ gegen die Temperatur erkennt man dies am horizontalen Kurvenverlauf ("normale Temperaturabhängigkeit").
3. Absorptionen mit "anomaler Temperaturabhängigkeit" folgen dem Curie-Gesetz nicht. Anomale Temperaturabhängigkeit zeigen stets nur einzelne Signale, niemals alle Resonanzen eines Komplexes. Mit dem Postulat, daß anomale Temperaturabhängigkeit eine Folge der thermisch angeregten Modulation der Spindichte-Übertragung sei, lassen sich alle vorkommenden Anomalien verstehen.
4. Die anomal temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen δ setzen sich aus einem winkelunabhängigen Anteil δ_0 und einem winkelabhängigen Anteil δ_2 zusammen. Die Winkelabhängigkeit folgt dem $\cos^2$ des Diederwinkels θ zwischen dem 2p-Orbital der Spinquelle und dem Orbital, in welches die Spindichte übertragen wird. Mit Gleichung (14), $\delta = \delta_0 + \delta_2 \langle \cos^2 \theta \rangle$, ist die Simulation der anomalen Temperaturabhängigkeit möglich. $\langle \cos^2 \theta \rangle$ erhält man durch Mittelwertbildung über alle vorkommenden Diederwinkel θ , wenn man ein geeignetes Rotati-

onspontial annimmt. Barrieren V_2 und Ruhewinkel Θ_0 ergeben sich aus Proberechnungen.

5. Die β -Verschiebungen nichtkonjugierter Substituenten lassen sich mit Hilfe des Rechenprogramms SHIFT2, welches die Parameter δ_0 , δ_2 , V_2 und Θ_0 kombiniert, recht gut reproduzieren, wie aus den Abbildungen 2 bis 9 und 12 bis 16 zu ersehen ist. Wir finden $\delta_0 = +15 (\pm 4)$ ppm und $\delta_2 = -200 (\pm 20)$ ppm sowohl für primäre als auch für sekundäre Alkyl-Substituenten. ESR-spektroskopisch konnte ein winkelunabhängiger Beitrag bisher nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Für primäre Alkylgruppen beträgt Θ_0 generell 60° , während Θ_0 für Sekundär-Alkyl substituentenspezifische Werte annimmt (s. Tabelle 5). Die Rotationsbarrieren V_2 sind für primäre und sekundäre Alkyl-Derivate individuell verschieden (s. Tabellen 4 und 5). V_2 und Θ_0 unserer Komplexe stimmen mit den spärlichen Literaturangaben geeigneter Modellverbindungen gut überein.
6. "Weitreichende Verschiebungen" (durch Elektron-Proton-Wechselwirkung über die β -Position hinaus) sind normalerweise Hochfeldverschiebungen, also mit Vorzeichenumkehr der Spindichte verbunden. η - und δ -Protonen, die von der Spinquelle wegzeigen (anti-Stellung), besitzen schwach positive oder negative, syn-ständige γ -Protonen dagegen stets stark positive Verschiebungen. Die kleine, positive Verschiebung des γ -Protons in anti-Stellung harmonisiert mit der für diese Anordnung berechneten (INDO) positiven Spindichte. Wechselwirkungen zwischen Elektron und Proton können noch nach Überwindung von sieben C-C-Bindungen festgestellt werden.
7. Die Hemmung der Spindichte-Übertragung durch Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ist geringer als durch ein sp^3 -Kohlenstoffatom; jedoch unterscheidet sich die "Durchlässigkeit" der vier Elemente kaum voneinander.
8. In der konjugierten Phenylgruppe sind die reduzierten Verschiebungen der Wasserstoffatome 2 und 4 anomal temperaturabhängig. Die Simulation der temperaturabhängigen reduzierten Verschiebungen gelingt wiederum mit Gleichung (14). Die berechneten Temperaturkurven sind in den Abbildungen 17 bis 30

dargestellt (Parameter in Tabelle 7; $V_2 = 1,3\text{Kcal/Mol}$; $\theta_0 = 5^\circ$).

9. Über Gleichung (14) berechnete scheinbare Interplanarwinkel $\langle\theta\rangle$ für das Phenyl-Derivat 3aa stimmen recht gut mit manchen in Lösung auf anderem Wege gemessenen Interplanarwinkeln des Biphenyls überein. Vermutlich stellen diese Winkel ebenfalls scheinbare Interplanarwinkel und nicht Ruhewinkel dar.
10. Gleichung (14) impliziert, daß auch die Spindichte-Übertragung in die konjugierte Phenylgruppe einer $\cos^2$ -Abhängigkeit folgt (s. Kapitel 8).
11. Der überwiegende Beitrag zu den Verschiebungen der Protonen 2 und 4 im Komplex 3aa wird vom winkelabhängigen Anteil $\mathcal{H}_2$ bestritten. Die Übereinstimmung dieser Verschiebungen mit theoretischen INDO-Spindichten ist recht ordentlich. Dagegen wird die negative 3-Verschiebung von der INDO-Methode stark übertrieben.
12. Eine konjugierte Phenylgruppe schwächt den Spindichtefluß auf etwa 1/6 ab. Aus den winkelunabhängigen Verschiebungsanteilen $\mathcal{H}_0$ folgt, daß eine nichtkonjugierte Phenylgruppe die Spindichte-Übertragung um 1/30 abschwächt.
13. In der 2-Naphthylgruppe zeigen die Protonen 1, 3, 6 und 8 anomale Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen, die sich analog zur Phenylgruppe mit identischen V_2 und θ_0 simulieren lassen (s. Abbildung 38). Die erhaltenen $\mathcal{H}_2$ stimmen befriedigend mit den für das (2-Naphthyl)-methyl-Radikal berechneten π -Spindichten überein (s. Tabelle 9).
14. Im 1-Naphthyl-Derivat 3ss sind bei tiefen Temperaturen alle Signale, außer denen des 1-Naphthylrests, im Verhältnis 1:1 aufgespalten. Dies beruht auf der Rotationshinderung der 1-Naphthylgruppe und zeigt, daß dieser Nickelkomplex im Sinne der NMR-Zeitskala chiral ist. Aus den Koaleszenzen ermittelt man eine Barriere von ca. 15Kcal/Mol.
15. Anomale Temperaturabhängigkeit im 1-naphthylsubstituierten

Komplex beobachtet man bei den positiven Verschiebungen der Protonen 2 und 4. Zur Simulation muß eine Potentialkurve mit der hohen Rotationsschwelle von 15Kcal/Mol und der niedrigen Konjugationsbarriere von 1,3Kcal/Mol angenommen werden. Die Reproduktion ist, wie Abbildung 39 zeigt, befriedigend gelungen. Abweichend von den übrigen konjugierten Substituenten ergab sich $\theta_0 = 12^\circ$. Die sterische Repulsion zwischen Naphthyl-Substituent und Chelatring drückt sich in der Vergrößerung des Ruhewinkels aus.

16. Die auffallend starke Tieffeldverschiebung der m-Protonen der Anilinogruppen, die gegen Veränderungen der Temperatur und der Substituenten unempfindlich ist, dient als ein bequem anzuwendendes Kriterium für magnetisch normales Verhalten der Komplexe.
17. Frühere Vermutungen, daß die p-Verschiebung in den Anilino-
gruppen auf der Übertragung reiner π -Spindichte beruhe, entpuppten sich als Spekulation, da wir einen beträchtlichen winkelunabhängigen Verschiebungsanteil in dieser Position feststellen.
18. Bei asymmetrischer Methylsubstitution der Anilinogruppen beobachtet man bei tiefer Temperatur die Bildung von Rotationsisomeren.
19. Beim "Benzolazo-Dianil" bestehen zwei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten. Von den drei erwarteten Komplexisomeren findet man nur zwei in der frisch bereiteten Lösung: Als Hauptkomponente den Komplex 98b mit je einem Liganden 95 und 96 neben einer geringen Menge des symmetrischen Komplexes 97a mit zwei Liganden 95.
20. Eine Azogruppe zwischen Chelatring und Phenylrest schwächt die Spindichte-Übertragung nur sehr wenig, während eine Iminomethylgruppe stark hemmend wirkt. Im letzteren Fall stehen die π -Systeme des Chelatrings und des Phenyl-Substituenten weitgehend orthogonal.

21. Der Chelat-Typ 100 war bisher kaum bekannt ^{278,279)} und nimmt mit seinen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den Malondialdehyd-dianil-Nickelkomplexen 3 und den Formazan-Nickelkomplexen 101 ein. Der Komplex 100 ist unser einziges Beispiel für das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen diamagnetischer und paramagnetischer Form.
22. Die Gleichung (14) in Verbindung mit dem Programm SHIFT2 ermöglicht auf breiter Basis die Bestimmung von Rotationsbarrieren, Ruhewinkeln und (gemittelten) scheinbaren Interplanar- oder Diederwinkeln (s. Punkte 5, 8, 13 und 15). Die Messung und Interpretation reduzierter Verschiebungen stellt also ein neues, einfach anwendbares und empfindliches Werkzeug der Konformationsanalyse dar.

15. Experimenteller Teil

15.1 Physikalische Meßgeräte

Die Infrarotspektren (IR) wurden entweder mit dem Gitterspektrographen Perkin-Elmer, Modell 125 oder mit dem Prismengerät Leitz IR III aufgenommen.

Zur Messung der Elektronenspektren (UV/VIS) diente das selbstregistrierende UV-Spektrometer RPQ 20, Hersteller C. Zeiss. Die molaren Extinktionen sind in Einheiten $\text{liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben; die Schichtdicken betrugen 0,2 oder 2 cm.

Die Molmassen wurden mit dem Dampfdruckosmometer Mechrolab 301A in Aceton oder Benzol als Lösungsmittel bestimmt.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren benützte man die Varian-Geräte A-60 und HA-60IL mit einer Senderfrequenz von 60 MHz bei einer Magnetfeldstärke von 14 kGauß. Das HA-60-Spektrometer war mit dem Kleinrechner 620i gekoppelt, der die Registrierung von Resonanzen über einen Bereich von ca. 150 ppm übernehmen kann. Bei der Messung der paramagnetisch induzierten Verschiebungen mit großen Beträgen stören die im Frequenz-sweep-Verfahren auftretenden Phasenverschiebungen sehr. Wenn man den eingebauten 2500 Hz-Seitenband-Oscillator durch einen externen 6000 Hz-Oscillator ersetzt, können die Phasenverzerrungen wieder bequem korrigiert werden. Zur lösungsinternen Stabilisierung (Homo-Lock) wurden im allgemeinen die Protonensignale des 1,2-Dideutero-1,1,2,2-tetrachloräthans (wenn nötig durch Zugabe der nichtdeutერიerten Verbindung verstärkt) oder des Tetramethylsilans (TMS) verwendet. In speziellen Fällen war es vorteilhafter, auf Aceton, Dioxan, Methylenchlorid oder Benzol zu stabilisieren.

Die 2500 Hz-Seitenbanden dienten zur Kalibrierung der Spektren, die in HR-Technik (ohne interne Stabilisierung) aufgenommen wurden.

Die Temperatur in der Sonde wurde über den Temperaturregler auf Schwankungen innerhalb ca. $\pm 1^\circ$ begrenzt und die Proben temperatur vor und/oder nach der Messung kontrolliert. Die Kontrollmessung wurde in einem 5 mm-Röhrchen mit reinem Lösungsmittel mit einem unmagnetischen Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips) vorgenommen, wobei möglichst vergleichbare Bedingungen (Temperaturausgleich, Rotationsgeschwindigkeit) eingehalten wurden. Die Löt-

stelle des Thermoelements führte man bis zur Höhe der Empfänger-
spule (NMR-aktiver Teil) ein. Da man unter diesen Umständen die
Druckkappe des HA-60-Spektrometers nicht verwenden konnte, hielt
man das Probenröhrchen mit einem genügend schweren Teflonge-
wicht ²⁰⁹⁾ gegen den Druck des Heizgases in der Sonde.

15.1.1 Auswertung der Kernresonanzspektren

Die chemischen Verschiebungen diamagnetischer Verbindungen sind
in der δ -Skala in ppm angegeben; man zählt also vom TMS in Rich-
tung geringerer Feldstärke positive Werte. Im Gegensatz dazu ge-
hören positive reduzierte Verschiebungen δ' der paramagnetischen
Komplexe zu Resonanzen, die sich feldaufwärts vom entsprechenden
Proton im Liganden befinden. Die Tabellen im experimentellen
Teil enthalten alle zur Berechnung von δ' nach Gleichung (11)
benötigten Angaben: Man subtrahiert die in Hz angegebenen Ver-
schiebungen von Komplex und Ligand, multipliziert mit der Meß-
temperatur in $^{\circ}\text{K}$, dividiert durch 298°K und durch 60MHz und er-
hält δ' in ppm.

Verschiebungen, die mehr als 50ppm betragen, sind sehr breit.
Sie sind ohne interne Stabilisierung (HR-Technik) ausreichend
genau zu messen, weil das Magnetfeld genügend konstant ist. Die
extrem zu tiefem Feld verschobenen α' -Signale sind rund 20ppm
breit und nur mit so stark erhöhter Senderleistung aufzufinden,
wie sie nur die HR-Technik ermöglicht. Durch Auswertung der er-
sten und zweiten oberen und unteren Seitenbanden ließen sich
alle Absorptionen lokalisieren.

15.1.2 Messung der magnetischen Dipolmomente μ_{eff}

In einer Lösung der paramagnetischen Verbindung mit bekannter
Konzentration mißt man die Differenz des Resonanzsignals des Lö-
sungsmittels (Restprotonen in 1,2-Dideutero-1,1,2,2-tetrachlor-
äthan) gegen das Signal einer eingeworfenen Kapillare mit reinem
Lösungsmittel. Nach Evans ⁴⁶⁾ berechnet man daraus die magneti-
sche Suszeptibilität und korrigiert sie um die bekannte diamag-
netische Suszeptibilität ²¹⁰⁾ des Lösungsmittels ($\chi = -0.535 \cdot 10^{-6}$
 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ für Tetrachloräthan). Bei bekannter Meßtemperatur läßt
sich dann das effektive magnetische Dipolmoment μ_{eff} ermitteln.
Der Mittelwert aus allen Messungen beträgt $\mu_{\text{eff}} = 3.15 \pm 0.2 \text{ B.M.}$

Abweichungen wurden stets durch unvollständig gelöste Proben oder Zersetzung des Komplexes hervorgerufen. Nur beim Komplex 100 ist die Abnahme von μ_{eff} bei tiefen Temperaturen auf die Bildung der diamagnetischen Form zurückzuführen.

15.2 Allgemeine Versuchsbeschreibungen

Substituierte Acetaldehyd-acetale 8 (Verfahren A; vgl. Lit. 211)

Im 1-Liter-Dreihalskolben mit Intensivkühler (Trockenrohr), Tropftrichter und Rührer werden 12.15g Magnesium-Späne in 20ccm absol. Äther gerührt. Nach Zugabe von 0.3ccm Methyljodid tropft man eine Lösung von 0.5Mol Halogenverbindung 5 in 500ccm absol. Äther so langsam ein, daß der Äther leicht siedet (Dauer ca. vier Stunden). Anschließend erwärmt man noch eine halbe Stunde zu schwachem Sieden, tropft dann 0.5Mol absoluten Orthoameisensäure-ester (destilliert über Natrium) zu und läßt weitere vier bis fünf Stunden sieden: Farbloser Niederschlag. Nach Eingießen in Eiswasser wird abgetrennt und die wäßrige Phase ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wäscht man neutral, trocknet sie über Kaliumcarbonat. Im Vorlauf befinden sich stets größere Mengen Hydrolyseprodukt R-CH_3 der Grignardverbindung und im Rückstand das Dimerisierungsprodukt $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$.

Substituierte Malondialdehyde 9 (Verfahren B)

Im 250ccm-Dreihalskolben mit Kühler (Trockenrohr), Tropftrichter, Rührmagnet und Innenthermometer werden 35.0ccm (0.5Mol) absol. N,N-Dimethylformamid unter Eiskühlung gerührt. Man tropft 21.5ccm (0.25Mol) Phosphoroxychlorid so langsam zu, daß die Temperatur unter 10° bleibt, rührt noch 10Min. im Eisbad und anschließend 30Min. bei Raumtemperatur. Bei 50° Innentemperatur wird die Lösung von 0.1Mol Acetal 8 oder Malonsäure 6 in 20ccm absol. N,N-Dimethylformamid zugetropft, wobei die Temperatur bis 80° steigen kann. Danach wird noch drei Stunden (in Einzelfällen zwischen 30Min. und sechs Stdn.) bei $80 - 90^\circ$ gerührt. Bei der Formylierung von 6 bietet die CO_2 -Entwicklung ein bequemes Maß der Reaktionskontrolle. Nach dem Abkühlen wird mit 50g Eis versetzt und eine halbe Stunde später mit 200ccm verd. Natronlauge. Die chlorhaltigen Primärprodukte und die Dimethylamino-acroleine 7 hydrolysieren beim Aufbewahren über Nacht oder beim Erhitzen auf dem

Dampfbad (30Min. bis 2Std.). Man äthert dreimal aus, befreit am Rotationsverdampfer die alkalische Phase von Ätherresten (10Min.), filtriert sie über Aktivkohle und säuert mit konz. Salzsäure an. Im Eisschrank kristallisiert der Malondialdehyd 9.

Will man 7 isolieren, so wird nach der Eiszugabe zunächst aus saurer Lösung ausgeäthert, der Malondialdehyd 9 aus dem Äther in verd. Natronlauge eingeschüttelt und wie zuvor isoliert. Die Ätherphase liefert nach dem Waschen und Trocknen das β -Dimethyl-amino-acrolein 7.

Wenn eine Isolierung von 7 oder 9 (z.B. wegen allzu großer Flüchtigkeit) unterbleiben soll, so puffert man die Reaktionslösung nach der Eiszugabe mit 13.0g (0.15Mol) festem Natriumacetat ab und setzt mit dem Amin-hydrochlorid weiter um.

Malondialdehyd-dianile 10 (Verfahren C)

Der Malondialdehyd 9, sein Acetal 12 oder das β -Dimethylamino-acrolein 7 werden mit 2 bis 3 Äquivalenten Arylamin-hydrochlorid in absol. Äthanol zwei Std. zum Sieden erhitzt. Gelegentlich gelingt die Umsetzung auch in wäßrigem Äthanol. Nach dem Erkalten kristallisiert das 10-Hydrochlorid aus. Ist dies nicht der Fall, so wird 10 aus alkalischer Lösung extrahiert.

Malondialdehyd-dianile 10 (Verfahren D)

Man geht nach Verfahren C vor, verwendet aber je 2 bis 3 Äquivalente Arylamin und 70proz. Perchlorsäure (7m). Anstelle von Äthanol empfiehlt sich gelegentlich 1-Propanol als Solvens.

Nickelkomplexe 3 in Äthanol-Lösung (Verfahren E)

Da die meisten Dianile 10 in Äthanol schwer löslich sind, übergießt man 10mMol 10 mit einer Lösung von 10 bis 15mAt Natrium in 20ccm absol. Äthanol. Bei Verwendung der Salze von 10 wird die Natriummenge entsprechend erhöht. Nach Zugabe von 10 bis 20mMol Nickelacetat (4 Kristallwasser), gelöst in 30 bis 60ccm absol. Äthanol, wird etwa zwei bis vier Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Absaugen kristallisiert man den Nickelkomplex 3 mehrfach aus Essigester um.

Variante: Nach dem Abkühlen wird der dunkle Niederschlag auf einem großporigen Filter gesammelt und mit Wasser alkoholfrei gewaschen. Da der Nickelkomplex 3 jetzt von Wasser nicht mehr benetzt wird, kann man die basischen Nickelsalze mit 0.5n Salzsäure herauswaschen. Bei ungewöhnlich hydrolyse-empfindlichen Komplexen empfiehlt es sich, statt dessen mit ca. 2proz. Essigsäure auszulaugen. Anschließend wird mit Wasser völlig neutral gewaschen und erst dann mit Äthanol nachgewaschen. Umkristallisation meistens aus Essigester.

Nickelkomplexe 3 im aprotischen Solvens (Verfahren F)

Zur Lösung des Dianils 10 oder zur Suspension seines Hydrogenperchlorats in absol. Tetrahydrofuran tropft man die äquivalente (beim Perchlorat die doppelte) Menge ätherischer Methylolithium-Lösung. Anschließend wird ein Äquivalent Bis-(tetraäthylammonium)-tetrabromonickelat ⁴⁶⁾ zugefügt und in Stickstoff-Atmosphäre 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt oder auf 50 bis 70° erhitzt. Dem Eindampfdruckstand entzieht man den gebildeten Komplex mit Benzol. Beim Umkristallisieren bewährten sich Essigester, gelegentlich auch das Umfällen aus Essigester mit Äthanol.

Bis(tetraäthylammonium)-tetrabromonickelat(II) ⁴⁶⁾

Aus Nickelbromid und Tetraäthylammonium-bromid in Äthanol erhält man die zerfließlichen, hellblauen Kristalle beim Einengen mit 80% Ausbeute.

Die Versuchsbeschreibungen folgen der alphabetischen Anordnung von Tabelle 1. Die Buchstabensymbole gelten nur für die Formelnummern 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 12.

15.3 Aliphatisch substituierte Malondialdehyd-Derivate

N-(3-Phenylimino-1-propenyl)-anilin (10a)

Man versetzt 8.80g (43mmol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan (12a) mit 3ccm 2n Salzsäure und rührt unter schwachem Erwärmen, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von 9.0ccm (0.1mol) Anilin in verd. Salzsäure kristallisiert das gelbe 10a-Hydrochlorid mit 80% Ausbeute. Schmp. 210-211° (Lit. 212): 215°; Lit. 213,214): 209-211°).

Analog bereitetes 10a-Hydrogenperchlorat: Rotgelbe Kristalle mit Schmp. 218-219° (Lit. 215): 220-221°). Ausbeute 85%.

Die freie Base 10a erhält man aus den Salzen durch Schütteln mit Methylenchlorid und verd. Natronlauge. Ausbeute 89%; Umkristallisation aus Äthanol; Schmp. 113-115° (Lit. 9a): 115°).

UV/VIS (Chloroform): 384nm (log ϵ 4.46); (Methanol): 373nm (4.66).

NMR (CDCl₃): 2-H t δ 5.16 mit J = 6.5Hz, C₆H₅ m 7.05, 1(3)-H d 7.60 mit J = 6.5Hz (vergl. Lit. 37,44).

Bis[N-(3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nickel(II) (3a)

Aus 10a erhält man nach Verfahren E den sehr schwer löslichen Komplex 3a mit 92% Ausbeute. Aus viel Chlorbenzol rotviolette, sehr feine Spieße mit Schmp. 311-313° (Lit. 44): 313-316°).

IR (KBr): CH 3050, 3015; starke Banden bei 1575, 1510, 758 und 692cm⁻¹.

UV/VIS (CHCl₃): 392nm (log ϵ 4.48).

NMR: s. Tab. 11

C ₃₀ H ₂₆ N ₄ Ni	(501.3)	Ber.	C 71.88	H 5.23	N 11.18
		Gef.	C 71.54	H 5.35	N 11.33

N-[3-(4-Methylphenylimino)-1-propenyl]-4-methylanilin (10b) ³⁷⁾

Das 10b-Hydrochlorid wird nach Verfahren C aus 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan und 4-Methylanilin-hydrochlorid hergestellt. Ausbeute 64%; Schmp. 222-223° (roh). Mit Methylenchlorid und verd. Natronlauge erhält man die bekannte freie Base 10b mit Schmp. 161-162° (Lit. 37): 161.5°).

Tabelle 11. Resonanzabsorptionen $\checkmark$ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen $\clubsuit$ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3a in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

Signal	$\checkmark$ [Hz] $\clubsuit$ [ppm]	Temperatur [°C]				
		+106	+116	+129	+142	+160 [a]
mH	$\checkmark$	+1375	+1325	+1318	+1291	+1256
	$\clubsuit$	-20.2	-19.6	-20.1	-20.2	-20.1
pH	$\checkmark$	-588	-557	-522	-493	-452
	$\clubsuit$	+21.5	+21.3	+21.3	+21.5	+21.0
oH	$\checkmark$	-383	-338	-353	-299	
	$\clubsuit$	+17.1	+16.6	+17.5	+16.8	

[a] in 1,2-Dichlorbenzol

NMR (CS_2): CH_3 s δ 2.25, 2-H t 4.95 mit $J = 6.5\text{Hz}$, arom. AA'BB' zentriert um 6.88, 1(3)-H d 7.48 mit $J = 6.5\text{Hz}$.

Bis{N-[3-(4-methylphenylimino)-1-propenyl]-4-methylanilinato-N,N'}nickel(II) (3b)

Nach Verfahren E erhält man 63% schwerlösliche, rotviolette Nadelchen, Schmp. $302-303^\circ$ (fünfmal aus Toluol).

IR (KBr): CH 3020, 2920, 2860; starke Banden bei 1572, 1497, 1484, 1461, 1445, 1340, 1308, 1295, 1275, 1140, 810 und 760cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 247nm (log ϵ 4.35), 394nm (log ϵ 4.54), Schulter bei 519nm (log ϵ 3.55)

Lit. 11a): 398nm (log ϵ 4.137), 505nm (log ϵ 3.699) in Methanol

NMR (CDCl_3 bei 27°): pCH_3 +1670Hz, mH +1578Hz (nach 192 Accumulationen wegen geringer Löslichkeit)

Reduzierte Verschiebungen $\clubsuit$: pCH_3 -25.75ppm, mH -19.6

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (557.4) Ber. C 73.27 H 6.15 N 10.05

Gef. C 73.00 H 6.01 N 10.07

N-[3-(3-Methylphenylimino)-1-propenyl]-3-methylanilin (10c)

Aus 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan, m-Toluidin und Perchlorsäure erhält man nach Verfahren D 77% 10c-Hydrogenperchlorat, Schmp. $219-220^\circ$ (viermal aus Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3430, 3230; CH 3030, 2990, 2970, 2910; starke Banden bei 1628, 1598, 1575, 1490, 1338, 1268, 1215, 1120, 1105 1087, 1010, 865, 770 und 680cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (350.8) Ber. C 58.20 H 5.46 N 7.99
Gef. C 58.28 H 5.44 N 7.81

Freie Base 10c durch Schütteln mit Methylenchlorid und Natronlauge: Schmp. $71-75^\circ$ (roh).

NMR (CDCl_3): CH_3 s δ 2.32, 2-H t 5.06 mit $J = 6.5\text{Hz}$, arom. m 6.95, 1(3)-H d 7.55 mit $J = 6.5\text{Hz}$, NH sehr flach 11.0.

Bis{N-[3-(3-methylphenylimino)-1-propenyl]-3-methylanilinato-N,N'}nickel(II) (3c) ^{11a,200}

Aus dem 10c-Hydrogenperchlorat fällt der Komplex nach Verfahren E mit 66% Ausbeute an. Schmp. $170-171^\circ$ (dreimal Essigester).

IR (KBr): CH 3080, 3045, 3020, 2940, 2910, 2850; starke Banden bei 1595, 1568, 1515, 1480, 1455, 1440, 1350, 1312, 1290, 1131, 772, 754 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 394nm (log ϵ 4.54), Schultern bei 285nm (4.15) und 245nm (4.39)

Lit. 11a) (Methanol): 530nm (log ϵ 3.490), 396nm (4.455) und 248nm (4.49).

NMR: s. Tab. 12 und Abb. 35.

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (557.4) Ber. C 73.26 H 6.15 N 10.05
Gef. C 73.21 H 5.95 N 10.22
Mol-Masse 543 (osmometr. in Benzol)

N-[3-(3,5-Dimethylphenylimino)-1-propenyl]-3,5-dimethylanilin (10d)

Verfahren D dient zur Darstellung des 10d-Hydrogenperchlorats aus 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan und 3,5-Dimethylanilin. Ausbeute: 74%; Schmp. $234-235^\circ$ (roh).

Zur Charakterisierung bereitet man mit Natronlauge und Methylenchlorid die freie Base; Schmp. $108-110^\circ$ (viermal aus Äthanol).

IR (KBr): NH 3420; CH 3010, 2950, 2910, 2850; starke Banden bei 1635, 1597, 1540, 1315, 1301, 1279, 1180, 1018, 840, 828 und 732cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): 380nm (log ϵ 4.41), 248nm (4.14), Schulter bei 305nm (3.57)

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-72.5°	-63.5°	[a] -63.5°	[b] -63.0°	-52.0° [c]	-36.0° [c]
α'		453	ν δ	+31153 -344	+29770 -344	+29905 -345	+29732 -344	+27356 -333	+26639 -347
α	1	304	ν δ	-10832 +124.9	-10430 +125.8	-10512 +126.7	-10592 +128.0	-10107 +128.7	-9207 +126.1
oH	2	417 (± 15)	ν δ	-888 +14.6	-839 +14.7	-856 +14.9	-836 +14.7	-734 +14.2	-691 +14.7
mH	2	417 (± 15)	ν δ	+2236 -20.4	+2105 -19.8	+2126 -20.0	+2083 -19.6	+1999 -19.6	+1877 -19.4
pH	2	417 (± 15)	ν δ	-1376 +20.1	-1279 +19.9	-1307 +20.2	-1318 +20.4	-1222 +20.3	-1108 +20.2
mCH_3	6	139	ν δ	-377 +5.8	-346 +5.7	-338 +5.6	-338 +5.6	-318 +5.7	-290 +5.7

Tabelle 12. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3c in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.

[a] in CDCl_3 [c] in Toluol

[b] in CS_2 [d] -21°

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	-36° [a]	-18°	$+28^\circ$	$+28^\circ$ [a]	$+28^\circ$ [b]	$+28^\circ$ [c]	$+94^\circ$ [c]	$+129^\circ$
α'	ν	+26160	+25027 [d]	+21435		+21335	+21365	+17800	+16216
	δ	-341	-346	-353		-352	-352	-356	-354
α	ν	-9018	-8546	-7455	-7210	-7220	-7241	-5814	-5144
	δ	+126.3	+126.2	+125.6	+126.5	+126.7	+127.0	+125.6	+122.5
OH	ν	-769	-692	-557	-560	-570	-548	-386	-324
	δ	+15.7	+15.8	+16.4	+16.5	+16.6	+16.3	+16.5	+16.7
mH	ν	+1892	+1839	+1612	+1611	+1595	+1600	+1397	+1307
	δ	-19.6	-20.3	-20.1	-20.1	-19.8	-19.9	-20.1	-20.0
pH	ν	-1085	-1025	-825	-815	-823	-816	-605	-527
	δ	+19.9	+20.6	+20.9	+20.7	+20.9	+20.8	+21.0	+21.2
mCH ₃	ν	-285	-277	-229	-218	-216	-220	-162	-141
	δ	+5.6	+5.9	+6.2	+6.0	+6.0	+6.0	+6.2	+6.3

Tabelle 12. (Fortsetzung)

UV/VIS (Methanol): 378nm (log ϵ 4.41), 248nm (4.18), Schulter bei 302nm (3.84)

NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.26, 2-H t 5.03 mit J = 6.5Hz, arom. s 6.65, 1(3)-H d 7.58 mit J = 6.5Hz, NH flach 11.18.

C₁₉H₂₂N₂ (278.4) Ber. C 81.97 H 7.97 N 10.06
Gef. C 81.84 H 7.94 N 10.23

Bis{N-[3-(3,5-dimethylphenylimino)-1-propenyl]-3,5-dimethylanilinato-N,N'} nickel(II) (3d)

Nach Verfahren E erhält man 68% Nickelkomplex 3d. Schmp. 189-190° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3000, 2930, 2910, 2855; starke Banden bei 1576, 1505, 1445, 1350, 1308, 1292, 1135, 840, 740 und 700cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 393nm (log ϵ 4.52); in Benzol 396nm (4.56), Schulter bei 512nm (3.54).

NMR:s. Tab. 13 und Abb. 36

C₃₈H₄₂N₄Ni (613.5) Ber. C 74.39 H 6.90 N 9.13
Gef. C 74.44 H 6.89 N 9.27
Mol-Masse 611 (osmometr. in Benzol)

N-(2-Brom-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10e)

Zur Lösung von 4.04g (18mmol) 10a in 15ccm absol. Pyridin tropft man unter Eiskühlung 1.0ccm (20mmol) Brom, gelöst in 10ccm Pyridin. Nach halbstg. Rühren bei Raumtemperatur wird mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid aufgearbeitet. Aus Äthanol kristallisieren 2.30g (42%) 10e mit Schmp. 135-137°. Zur Analyse wird mehrfach aus Äthanol umgelöst: Schmp. 137-138° (Lit. 216): 144-146°; Lit. 217,218): 145°).

IR (KBr): NH 3200; CH 3050; starke Banden bei 1640, 1600, 1560, 1505, 1485, 1315, 1298, 1292, 1165, 763, 747 und 685cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): 1(3)-H s δ 7.80 (+467Hz), arom. m 7.16 (430 $\pm$ 10Hz).

C₁₅H₁₃N₂Br (301.2) Ber. C 59.82 H 4.35 N 9.30
Gef. C 59.49 H 4.26 N 9.59

Daß Brom nicht in die Anilinogruppe eingetreten war, zeigt die Hydrolyse mit halbkonz. Salzsäure, bei der als einzige Base NMR-reines Anilin gefunden wird.

Bis[N-(2-brom-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nickel(II)
(3e)

Der nach Verfahren E dargestellte Komplex 3e wird aus Toluol umkristallisiert; Schmp. 228-229°

C₃₀H₂₄Br₂N₄Ni (657.1) Ber. C 54.67 H 3.67 N 8.50

Gef. C 55.50 H 3.79 N 8.31

NMR (Cl₂CH-CHCl₂ bei +98°, neun Accumulationen): mH +1407Hz, pH -610Hz, oH -415Hz.

Reduzierte Verschiebungen δ : mH -20.2ppm, pH +21.6, oH +17.5.

N-(2-Methyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10f)

Aus 1-Propenyl-propyläther, Orthoameisensäure-triäthylester und Bortrifluorid-ätherat wird zunächst ein Gemisch der Acetale 12f (R' = Propyl und Äthyl) hergestellt. ²¹⁹⁾ Zweistündiges Kochen unter Rückfluß mit 2.6 Äquivalenten Anilin-hydrochlorid in absol. Äthanol liefert orangefarbenes 10f-Hydrochlorid mit 86% Ausbeute und Schmp. 243-245° (Lit. 220): 232° Zersetzung). Weitere bekannte Derivate sind das Hydrobromid ¹⁷⁾ und das Hydrogenperchlorat. ²¹³⁾

Behandeln mit verd. Natronlauge und Äther setzt die Base 10f frei. Schmp. 139-141° (Äthanol) (Lit. 10): 136-138°)

IR (KBr): NH 3270, 3190, 3090; CH 3040, 3008, 2980, 2920, 2905, 2850; starke Banden bei 1635, 1596, 1545, 1493, 1480, 1307, 1271, 1249, 1210, 1178, 1026, 761, 741 und 684cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.00, arom. m 7.17, 1(3)-H s 7.63.

C₁₆H₁₆N₂ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.85

Gef. C 81.61 H 6.86 N 11.78

Bis[N-(2-methyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3f)

Zur Lösung von 0.30g Kalium in 25ccm absol. tert. Butanol fügt man 1.58g (6.7mMol) 10f und 2.2g (3.2mMol) Bis(tetraäthylammonium)-tetrabromonickelat(II) und rührt vier Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand im Heißextraktor mit Cyclohexan erschöpfend ausgelaugt. Aus dem Extrakt kristallisieren 0.42g (25%) 3f als metallisch glänzende, blauviolette Nadeln;

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	[b] -84°	-72.5°	[b] -72.5°	[a] -64°	[b] -63°
α'		455	ν δ	+32384 -338	+30883 -341	+31230 -345	+29910 -346	
α	1	302	ν δ	-11809 +128.0	-11108 +127.9	-11197 +128.7	-10658 +128.7	
OH	4	399	ν δ	-1053 +15.3		-978 +15.4	-918 +15.3	
pH	2	399	ν δ	-1495 +20.0	-1289 +18.9	-1411 +20.3	-1331 +20.2	-1331 +20.4
mCH_3	12	136	ν δ	-395 +5.6	-415 +6.2	-374 +5.7	-346 +5.6	-352 +5.7

Tabelle 13. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3d in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] in CDCl_3

[b] in CS_2

[c] in Toluol

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	-56.5°	-52° [c]	-47°	-36° [a]	-31° [c]	-24.5°	+27°
α'	ν	+28800		+27655	+26168	+26100	+25280	+21340
	δ	-343		-344	-341	-347	-345	-351
α	ν	-10100		-9590	-8950	-9025	-8620	-7138
	δ	+125.9		+125.0	+122.6	+126.2	+124.0	+124.8
OH	ν	-753	-837	-730	-749	-748	-658	-526
	δ	+13.9	+15.3	+14.3	+15.2	+15.5	+14.7	+15.5
pH	ν	-1198	-1222	-1142	-1088	-1096	-1028	-804
	δ	+19.3	+20.0	+19.5	+19.7	+20.2	+19.8	+20.2
mCH ₃	ν	-322	-332	-305	-293	-296	-275	-216
	δ	+5.5	+5.8	+5.6	+5.7	+5.8	+5.7	+5.9

Tabelle 13. (Fortsetzung)

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	$+28^\circ$ [a]	$+28^\circ$ [b]	$+28^\circ$ [c]	$+81.5^\circ$	$+93^\circ$ [c]	$+123^\circ$
α'	ν		+21325	+21408	+18210	+17753	+16500
	δ		-351	-353	-352	-354	-356
α	ν	-7189	-7195	-7196	-5945	-5768	-5216
	δ	+126.1	+126.2	+126.2	+123.9	+124.3	+122.2
OH	ν	-553	-564	-549	-393	-373	-306
	δ	+16.0	+16.2	+16.0	+15.7	+15.8	+15.6
pH	ν	-819	-820	-812	-627	-600	-518
	δ	+20.5	+20.5	+20.4	+20.3	+20.4	+20.3
mCH ₃	ν	-220	-217	-221	-168	-160	-136
	δ	+6.0	+5.9	+6.0	+6.0	+6.1	+6.0

Tabelle 13. (Fortsetzung)

Schmp. 288-292° Zersetzung (nach Umlösen aus Xylol oder besser Chlorbenzol). (Lit. 10): keine Angabe des Schmp.).

IR (KBr): Starke Banden bei 1590, 1460, 1440, 1390, 760 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (CHCl₃): 412nm (log ε 4.34), Schulter bei 540nm (3.48).

NMR: s. Tab. 14 und Abb. 1

C₃₂H₃₀N₄Ni (529.3) Ber. C 72.61 H 5.71 N 10.58

Gef. C 72.60 H 5.78 N 10.56

Äthylmalonsäure-diäthylester: ²²¹⁾ Durch Alkylierung von Malonester mit Äthylbromid in 85% Ausbeute; Sdp. 93-96°/12Torr (Lit. 222): 92°/10Torr).

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 0.94 mit J = 7Hz, 2CH₃ t mit J = 7Hz, CH₂ qui 1.85 mit J = 7Hz, CH t 3.12 mit J = 7Hz, 2 OCH₂ q 4.15 mit J = 7Hz.

Äthylmalonsäure (6g): Durch Hydrolyse des Esters mit überschüssiger Kalilauge in 3 Stdn. bei 100° und anschließende Aufarbeitung durch Perforation mit Äther in fast quant. Ausbeute.

Schmp. 102-106° (Lit. 221,223): 111.5°).

N-(2-Äthyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10g)

Die Formylierung von 6g nach Verfahren B wird durch halbstdg. Erwärmen auf 50° zu Ende gebracht. Das Acrolein 7g ⁸⁾ entsteht nicht. Der Äthylmalondialdehyd ⁸⁾ 9g, Rohausbeute 23%, wird ohne Reinigung nach Verfahren C mit 45% Ausbeute zum bekannten Hydrochlorid ^{8,224)} umgesetzt.

Auch das 10g-Hydrogenperchlorat ist bereits beschrieben. ²¹⁴⁾ 10g erhält man aus dem Salz als gelbes Öl.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.13 mit J = 7Hz, CH₂ q 2.28 mit J = 7Hz, arom. m 7.0, 1(3)-H s 7.53, NH breit 12.2

Bis[N-(2-äthyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3g)

Nach Verfahren E fällt 3g mit 39% Ausbeute praktisch rein an. Blauviolette, rhombische Plättchen mit Schmp. 152-154° (1-Propanol)

IR (KBr): CH 3080, 3050, 2950, 2920, 2870; starke Banden bei 1585,

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]										
				+27	+51	+85.5	+106	+112	+116	+119[a]	+129	+134	+142	+160 [a]
α'		457	ν δ		+20850 -369	+18600 -364								
β	3	121	ν δ	+5180 -84.5			+4120 -84.9	+4075 -85.0	+4000 -84.5	+3842 -83.8		+3740 -84.0		
mH	4	430 (± 8)	ν δ		+1468 -20.8	+1401 -20.6	+1392 -20.7	+1374 -20.5	+1370 -20.6	+1338 -20.4	+1338 -20.7	+1307 -20.3	+1270 -20.3	
pH	2	430 (± 8)	ν δ		-715 +23.0	-650 +22.9	-	-628 +23.0		-585 +22.6	-580 +23.0	-554 +22.8		
oH	4	430 (± 8)	ν δ		-515 +19.0	-457 +18.8		-433 +18.7		-395 +18.6	-395 +18.8	-380 +18.8	-330 +18.4	

Tabelle 14. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3f in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

$[\text{a}]$ in 1,2-Dichlorbenzol

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]						
				-70	-62	-56	-45.5	-29.5	-6	+25
α'		451	ν δ	+31300 -350		+28900 -345				
β	2	137	ν δ	+3785 -41.4	+3704 -42.0	+3640 -42.5	+3536 -43.1	+3423 -44.6	+3212 -46.1	+2995 -48.1
γ	3	68	ν δ	-380 +5.1	-368 +5.1	-357 +5.2	-342 +5.2	-326 +5.4	-295 +5.4	-260 +5.5
mH	4	420 (± 8)	ν δ	+2271 -21.0	+2196 -20.9	+2154 -21.0	+2060 -20.8		+1825 -21.0	+1675 -20.9
pH	2	420 (± 8)	ν δ	-1472 +21.5	-1416 +21.6	-1370 +21.7	-1293 +21.8	-1198 +22.0	-1075 +22.2	-920 +22.3
oH	4	420 (± 8)	ν δ	-1080 +17.1	-1040 +17.3	-1005 +17.3	-942 +17.3	-875 +17.7	-805 +18.4	-670 +18.2

Tabelle 15. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $3g$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

Signal	ν [Hz]		+26.5		+27		+44.5		Temperatur [°C]		+121		+130		+140	
	ν	δ	[ppm]													
α'	ν															
	δ															
β	ν															
	δ															
γ	ν															
	δ															
mH	ν															
	δ															
pH	ν															
	δ															
oH	ν															
	δ															

Tabelle 15. (Fortsetzung)

1465, 1300, 760 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ϵ 4.54), Schulter bei 540nm (3.52)

NMR: s. Tab. 15 und Abb. 2.

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (557.4) Ber. C 73.27 H 6.15 N 10.05
Gef. C 73.40 H 6.18 N 9.94

N-(3-Phenylimino-2-propyl-1-propenyl)-anilin (10h)

Valeraldehyd-diäthylacetal ²²⁵⁾ (8h, Äthyl statt Methyl, dargestellt nach Verfahren A) formyliert man nach Verfahren B und setzt das gebildete 7h/9h-Gemisch ohne Aufarbeitung mit überschüssigem Anilin-hydrochlorid in Wasser um. Fällen mit konz. Salzsäure und Umfällen aus Eisessig mit verd. Salzsäure liefert 37% 10h-Hydrochlorid in gelben Nadeln. Schmp. $228.5-229^\circ$ Zersetzung (viermal aus Äthanol).

IR (KBr): NH ca. 3000 (breit); starke Banden bei 1610, 1560, 1290, 760 und 690cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ (300.8) Ber. C 71.87 H 7.04 N 9.31
Gef. C 71.46 H 6.77 N 8.96

Mit verd. Natronlauge und Äther wird 10h freigesetzt: 76% gelbes Öl.

IR (Film): 2900, 1650, 1550 (breit), 1290, 768, 753 und 695cm^{-1} .

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 0.98 mit J = 7Hz, CH_2 m 1.48, CH_2 t 2.25 mit J = 7Hz, arom. m 7.08, 1(3)-H s 7.53, NH breit 10.23.

Zur weiteren Charakterisierung wird das 10h-Hydrogenperchlorat bereitet: Schmp. $228-229^\circ$ (Äthanol).

IR (KBr): NH 3290; CH 3060, 2960, 2930, 2870; starke Banden bei 1615, 1570, 1300, 1190, 1100 und 760cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (364.8) Ber. C 59.26 H 5.80 N 7.68
Gef. C 59.40 H 5.84 N 7.60

Bis[N-(3-phenylimino-2-propyl-1-propenyl)-anilinato-N,N']nickel(II) (3h)

Nach Verfahren E wird der Nickelkomplex 3h mit 80% Ausbeute erhalten. Schmp. $126-127^\circ$ (Äthanol).

IR (KBr): CH 3075, 3055, 3020, 2960, 2950, 2930, 2915, 2860; starke Banden bei 1595, 1580, 1460, 1440, 1308, 1291, 1281, 1208, 758 und 693cm^{-1} .

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] δ [ppm]	-60	-39	-31	-21	-19	+26	+28
β	2	135	$\checkmark$	+3654		+3280	+3200		+2815	
			δ	-41.8		-42.5	-44.2		-44.8	
γ	2	89	$\checkmark$	-675	-580	-550	-530	-520	-430	-440
			δ	+9.1	+8.7	+8.5	+8.7	+8.6	+8.6	+8.9
δ	3	59	$\checkmark$	-280	-235	-220	-212	-207	-160	-162
			δ	+4.0	+3.8	+3.6	+3.8	+3.7	+3.6	+3.7
mH	4	424 (± 6)	$\checkmark$	+2240	+2036	+1970	+1925	+1870	+1666	+1663
			δ	-21.6	-21.1	-20.9	-21.1	-20.5	-20.7	-20.8
pH	2	424 (± 6)	$\checkmark$	-1470	-1275	-1216	-1168	-1138	-913	-920
			δ	+22.5	+22.2	+22.2	+22.4	+22.2	+22.3	+22.6
oH	4	424 (± 6)	$\checkmark$	-1100	-932	-900	-833	-867	-658	-680
			δ	+18.1	+17.7	+17.9	+17.7	+18.3	+18.1	+18.6
μ [a]				3.25 [b]				3.25		3.20

Tabelle 16. Resonanzabsorptionen $\checkmark$ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3h in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.

[a] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

[b] bei -67°

Signal	ν [Hz]		Temperatur [°C]							
	δ	[ppm]	+44.5	+57	+69	+79	+98	+111.5	+126	+130
β	ν			+2631		+2495	+2413	+2340	+2284	+2273
	δ			-46.0		-46.5	-47.1	-47.3	-48.0	-48.1
γ	ν		-404	-381	-368	-351	-329	-316	-298	-297
	δ		+8.7	+8.6	+8.7	+8.6	+8.6	+8.7	+8.6	+8.6
δ	ν		-148	-138	-135	-126	-116	-112	-101	-104
	δ		+3.6	+3.6	+3.7	+3.6	+3.6	+3.6	+3.5	+3.6
mH	ν		+1600	+1549	+1516	+1476	+1426	+1386	+1347	+1345
	δ		-20.8	-20.7	-20.8	-20.7	-20.7	-20.6	-20.6	-20.7
pH	ν		-847	-792	-760	-731	-667	-642	-592	-586
	δ		+22.5	+22.4	+22.6	+22.7	+22.6	+22.9	+22.7	+22.7
oH	ν		-610	-569	-554	-510	-463	-438	-399	-397
	δ		+18.3	+18.3	+18.6	+18.3	+18.4	+18.5	+18.3	+18.5
μ [a]			3.22		3.17			3.14		3.10

Tabelle 16. (Fortsetzung)

UV/VIS (Dioxan): 411nm (log ϵ 4.55), Schulter bei 544nm (3.50).

NMR: s. Tab. 16 und Abb. 3.

$C_{36}H_{38}N_4Ni$ (585.4) Ber. C 73.86 H 6.54 N 9.57
Gef. C 73.46 H 6.45 N 9.69

2-Butyl-1-dimethylamino-propenal-(3) (7i)

Aus n-Butyl-malonsäure (6i) (Schmp. 96-100°; Lit. 226): 103-104°) wird nach Verfahren B 7i mit 62% Ausbeute gewonnen. Sdp. 106-107° (Badtemp.)/0.01Torr (Lit. 8,18): Sdp. 100°/0.1Torr).

NMR (CCl_4): CH_3 δ 0.93, CH_2CH_2 m 1.30, CH_2 m 2.28, NCH_3 s 3.12
1-H s 6.45, 3-H s 8.75.

$C_9H_{17}NO$ (155.2) Ber. N 9.02
Gef. N 8.86

N-(2-Butyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10i)

Mit Verfahren C isoliert man 38% 10i-Hydrochlorid, Schmp. 221-221.5° (dreimal aus Äthanol).

$C_{19}H_{23}N_2Cl$ (314.9) Ber. C 72.48 H 7.36 N 8.90
Gef. C 72.47 H 7.23 N 8.70

Nach Verfahren D erhält man 34% 10i-Hydrogenperchlorat mit Schmp. 223-224° (aus viel 1-Propanol).

IR (KBr): NH 3300; CH 2950; starke Banden bei 1615, 1580, 1300, 1090, 762 und 688cm⁻¹.

$C_{19}H_{23}N_2]ClO_4$ (378.9) Ber. C 60.24 H 6.12 N 7.39
Gef. C 60.23 H 6.17 N 7.01

Die ölige freie Base 10i ist laut NMR-Spektrum nahezu rein; Ausbeute quantitativ.

NMR (CS_2): CH_3 δ 0.93, CH_2CH_2 m 1.40, CH_2 m 2.25, arom. m 7.02, 1(3)-H s 7.48, NH breit 10.4.

Bis[N-(2-butyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3i)

Das nach Verfahren E erhaltene Rohprodukt kristallisiert erst nach Lösen in Heptan, Abfiltrieren anorganischer Nickelsalze und Aufnehmen in Methanol. Schmp. 117-117.5°, Ausbeute 30%.

IR (KBr): CH 3080, 3055, 3020, 2950, 2920, 2845; starke Banden

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	α [a]	Temperatur [°C]		δ (in ppm)	
				+26	+61	+90	+116	+135
β	2	135	ν	+2942	+2657	+2509	+2395	+2290
			δ	-47.0	-47.1	-48.1	-49.2	-49.1
γ	2	84 (± 5)	ν	-468	-397	-358	-329	-306
			δ	+9.2	+9.0	+8.8	+8.9	+8.9
δ	2	84 (± 5)	ν	-158	-122	-103	-88	-77
			δ	+4.0	+3.8	+3.8	+3.7	+3.7
ϵ	3	56	ν	-5	-3	-1	+4	+4
			δ	+1.0	+1.1	+1.2	+1.2	+1.2
mH	4	421 (± 8)	ν	+1670	+1545	+1452	+1386	+1333
			δ	-20.9	-21.0	-21.0	-21.0	-20.8
pH	2	421 (± 8)	ν	-933	-790	-696	-625	-574
			δ	+22.7	+22.6	+22.6	+22.7	+22.7
oH	4	421 (± 8)	ν	-691	-567	-489	-432	-384
			δ	+18.6	+18.4	+18.5	+18.5	+18.6

Tabelle 17. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3i in Cl₂CD-CDCl₂.
[a] in CS₂

bei 1595, 1582, 1465, 1444, 1306, 1291, 1180, 760 und 690cm^{-1} .
UV/VIS (Dioxan): 409nm (log ϵ 4.52), Schulter bei 540nm (3.50).
NMR: s. Tab. 17

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}$ (613.5) Ber. C 74.40 H 6.90 N 9.13
Gef. C 74.41 H 7.04 N 9.24
Mol.-Masse 624 (osmometr. in Benzol)

n-Heptanal-diäthylacetal (8j, Äthyl statt Methyl) ²²⁷⁾ wird nach Verfahren A aus n-Hexylbromid (5j) bereitet. Sdp. $80-82^\circ/10\text{Torr}$.
NMR (CCl_4): CH_3 m δ 0.89, Äthyl- CH_3 t 1.13 mit J = 7Hz, 5 CH_2 m ca. 1.25, Äthyl- CH_2 dq 3.50 (Nichtäquivalenz) mit J = 7Hz, tert. CH t 4.40 mit J = 5Hz.

N-(2-Pentyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10j)

Das Acetal 8j wird nach Verfahren B formyliert. Die bekannten ⁸⁾ Produkte setzt man nach der Hydrolyse ohne Aufarbeitung mit wäßrigem Anilin-hydrochlorid um. 10j wird über die Ätherphase isoliert, im Hochvakuum von überschüssigem Anilin befreit und mit äthanolischer Salzsäure gefällt. Ausbeute an 10j-Hydrochlorid 25%, Schmp. $199-200.5^\circ$.
IR(KBr): NH 3000 (breit); starke Banden bei 1610, 1565, 1485, 1290, 750 und 683cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ (328.9) Ber. C 73.04 H 7.66 N 8.52
Gef. C 72.90 H 7.51 N 8.42

10j-Hydrogenperchlorat: Schmp. $195-197^\circ$ (Lit. 224): 188° .
IR (KBr): NH 3300; CH 3050, 2970, 2940, 2870; starke Banden bei 1610, 1575, 1485, 1295 (breit), 1180, 1090 (sehr breit), 763 und 690cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (392.9) Ber. C 61.14 H 6.41 N 7.13
Gef. C 60.89 H 6.37 N 7.36

Aus dem Hydrochlorid wird 10j mit 82% Ausbeute rein erhalten; gelbes Öl.

NMR (CS_2 und CCl_4 geben dasselbe Spektrum): CH_3 δ 0.92, 3 CH_2 m 1.38, CH_2 m 2.25, arom. m 7.00, 1(3)-H s 7.46, NH breit 12.0.

Bis[N-(2-pentyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nik-
kel(II) (3j)

3j wird nach Verfahren E mit 63% Ausbeute erhalten. Schmp. 106-107° (fünffmal aus Äthanol).

IR (KBr): 2920, 2860, 1590, 1480, 1468, 1300 (breit), 763 und 695cm⁻¹.

NMR: s. Tab. 18 und Abb. 4.

C₄₀H₄₆N₄Ni (641.6) Ber. C 74.89 H 7.23 N 8.73

Gef. C 75.37 H 7.17 N 8.94

2-Benzyl-1-dimethylamino-propenal-(3) (7k)

Benzylmalonsäure ²²⁸⁾ (6k) wird nach Verfahren B formyliert (vier Stdn. bei 90°). In Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Aufarbeitung isoliert man 40-80% 7k (neben 9k) mit Schmp. um 105°. Nach Umlösen aus Methanol/Äthanol (2:1) Schmp. 108-109.5° (Lit. 8): 109°).

IR (KBr): CH 3050, 3010, 2950, 2900, 2790, 2730; starke Banden bei 1600, 1570, 1385, 1300, 1165, 1118, 955 und 700cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): NCH₃ s δ 3.01, CH₂ s 3.85, 1-H s 6.73, arom. s 7.19, 3-H s 9.14.

C₁₂H₁₅NO (189.3) Ber. C 76.16 H 7.99 N 7.40

Gef. C 76.28 H 7.94 N 7.25

Benzylmalondialdehyd (9k) wird aus dem Säureanteil der 7k-Darstellung oder nach Erhitzen von 7k mit verd. Natronlauge in Dioxan auf 90° aus der wieder angesäuerten Lösung isoliert. Schmp. 131.5-132.5° nach Sublimation bei 80°/0.001Torr (Lit. 8): Schmp. 136-137°).

NMR (CDCl₃): CH₂ s δ 3.55, arom. m 7.25, Aldehyd s (2H) 8.28.

C₁₀H₁₀O₂ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21

Gef. C 73.72 H 6.25

N-(2-Benzyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10k)

Nach Verfahren C gewinnt man aus 9k (oder auch aus 7k) das 10k-Hydrochlorid mit quant. Ausbeute. Gelbe Plättchen aus Äthanol, Schmp. 190-190.5.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-74	-70	Temperatur [°C] -62.5	-56	-53	-48
α'		448	ν δ	+32800 -360		+30700 -357		+27650 -335	
β	2	135	ν δ		+3730 -40.8	+3603 -40.8	+3570 -41.5	+3464 -41.0	+3535 -42.7
γ	2	83 (± 3)	ν δ				-657 +8.9		-630 +8.9
δ	2	83 (± 3)	ν δ				-275 +4.3		-263 +4.3
ϵ	2	83 (± 3)	ν δ				-24 +1.2		-22 +1.3
ζ	3	55	ν δ				-24 +0.9		-22 +1.0
mH	4	420 (+8)	ν δ		+2250 -20.7		+2170 -21.1		+2105 -21.1
pH	2	420 (± 8)	ν δ						-1348 +22.2
oH	4	420 (± 8)	ν δ						-1017 +18.0

Tabelle 18. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3j in Cl₂CD₂CDCl₂.

Signal	ν [Hz]		Temperatur [°C]					+112	+132
	ν	δ [ppm]	-27.5	-3.5	+26[a]	+27	+51		
α'	ν		+26480	+24250		+21900	+20500	+18500	+17070
	δ		-358	-358		-360	-363	-362	-358
β	ν		+3292	+3100	+2938	+2855	+2728	+2530	+2384
	δ		-43.3	-44.6	-46.8	-45.8	-47.0	-48.0	-48.4
γ	ν		-572	-520	-473	-456	-418	-371	-320
	δ		+9.0	+9.0	+9.3	+9.0	+9.0	+9.0	+8.9
δ	ν		-227	-191	-162	-160	-136	-110	-98
	δ		+4.2	+4.1	+4.1	+4.0	+3.9	+3.8	+3.9
ε	ν		-18	-13	-9	-10	-5	0	+5
	δ		+1.3	+1.4	+1.5	+1.5	+1.6	+1.6	+1.7
ζ	ν		-18	-13	-9	-10	-5	0	+5
	δ		+1.0	+1.0	+1.0	+1.1	+1.1	+1.1	+1.1
mH	ν		+1950	+1812	+1666	+1667	+1577	+1460	+1378
	δ		-21.0	-21.0	-20.8	-20.8	-21.0	-20.8	-20.6
pH	ν		-1204	-1056	-933	-925	-823	-707	-621
	δ		+22.3	+22.2	+22.6	+22.6	+22.5	+22.5	+22.4
oH	ν		-900	-765	-685	-695	-615	-504	-440
	δ		+18.1	+17.8	+18.4	+18.7	+18.7	+18.5	+18.5

Tabelle 18. (Fortsetzung)

[a] in CS₂

IR (KBr): NH 2950 (breit); starke Banden bei 1615, 1570, 1490, 1300 (breit), 1170, 753 und 685cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ (348.9) Ber. C 75.74 H 6.07 N 8.03
Gef. C 75.89 H 5.95 N 8.24

Aus dem Hydrochlorid wird 10k als zähes Öl in reiner Form erhalten.

NMR (CS_2): CH_2 s δ 3.62, arom. m 7.06, 1(3)-H s 7.50

Bis[N-(2-benzyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3k)

Nach Verfahren E fällt der Komplex 3k bereits mit Reinschmp. an, Ausbeute 59%. Schmp. $174\text{--}175.5^\circ$ (Äthanol), feine violette Nadeln.

IR (KBr): CH 3050, 3020; starke Banden bei 1595, 1585, 1575, 1460, 1443, 1360, 1310, 1298, 760 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 411nm (log ϵ 4.50), Schulter bei 520nm (3.58).

NMR: s. Tab. 19 und Abb. 5.

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}$ (681.5) Ber. C 77.54 H 5.62 N 8.22
Gef. C 77.74 H 5.58 N 8.37
Mol.-Masse 679 (osmometr. in Benzol)

N-[1-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)]-propenal-(3) (71)

Aus 4-Brommethyl-toluol ²²⁹⁾ (41) und dem Natriumsalz des Malon-esters wird (4-Methylbenzyl)-malonsäurediäthylester hergestellt. Ausbeute 51%, Sdp. $120\text{--}128^\circ/0.01\text{Torr}$ (Lit. 230): 60%, Sdp. $179\text{--}180^\circ/20\text{Torr}$.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.15 mit J = 7Hz, 4- CH_3 s 2.25, $\text{CH}_2\text{--CH}$ A₂B-Spektrum 3.08 und 3.52, OCH_2 q 4.08 mit J = 7Hz, C_6H_4 s 7.0.

Alkalische Hydrolyse liefert (4-Methylbenzyl)-malonsäure (61) mit 98% Ausbeute und Schmp. $156\text{--}157^\circ$.

Die Formylierung von 61 nach Verfahren B ergibt 47% 71 mit Schmp. $103\text{--}104^\circ$ (Cyclohexan).

IR (KBr): CH 3038, 3010, 2950, 2910, 2848, 2793, 2740; starke Banden bei 1600, 1577, 1392, 1308, 1292, 1163, 1134, 962, 936, 899, 799 und 719cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): CH_3 s δ 2.30, NCH_3 s 3.04, CH_2 s 3.82, 1-H s 6.81, C_6H_4 s 7.05, 3-H s 9.02.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-55	-39.5	-30	-23.5	-9	+26 [a]	+28	+62.5	+89.5	+127
d'		450	ν δ	+29770		+27100	+26200	+24650		+22260	+20400		+17230
				-368		-363	-359	-357		-367	-374		-375
B	2	216	ν δ	+3743	+3630	+3488			+3081	+3052	+2830	+2675	+2491
				-43.2	-44.6	-44.5			-48.0	-47.7	-49.1	-49.9	-50.9
S	2	424 ($\pm$ 8)	ν δ	0	+28	+38			+98	+92	+128	+153	+180
				+5.2	+5.2	+5.2			+5.3	+5.6	+5.6	+5.3	+5.5
E	2	424 ($\pm$ 8)	ν δ	+418	+418	+414			+414	+412	+411	+412	+406
				+0.1	+0.1	+0.1			+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.4
f	1	424 ($\pm$ 8)	ν δ	+348	+353	+351			+368 [b]	+362	+367	+371	+374
				+0.9	+0.9	+1.0			+1.0	+1.0	+1.1	+1.1	+1.0
mH	4	424 ($\pm$ 8)	ν δ	+2120	+2020	+1947			+1668	+1657	+1526	+1444	+1339
				-20.7	-20.9	-20.7			-20.9	-20.8	-20.7	-20.7	-21.0
pH	2	424 ($\pm$ 8)	ν δ	-1361	-1265	-1199			-915	-918	-790	-699	-601
				+21.8	+22.0	+22.0			+22.2	+22.5	+22.8	+22.2	+22.9
oH	4	424 ($\pm$ 8)	ν δ	-975	-917	-836			-668	-657	-585	-503	-426
				+17.1	+17.5	+17.1			+18.2	+18.2	+18.9	+18.7	+19.0

Tabelle 19. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3k}$ in $Cl_2CD-CDCl_2$.

[a] in $CDCl_3$

[b] Triplet

$C_{13}H_{17}NO$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89
Gef. C 77.22 H 8.64 N 6.83

N-[2-(4-Methylbenzyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (101)

Aus 71 erhält man nach Verfahren D das 101-Hydrogenperchlorat, Schmp. 210-211° (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH scharf 3330, 3300, 3275; CH 3030; starke Banden bei 1615, 1600, 1572, 1484, 1321, 1290, 1100, 1060, 757 und 690cm⁻¹.

$C_{23}H_{23}N_2ClO_4$ (426.9) Ber. C 64.71 H 5.43 N 6.56
Gef. C 64.51 H 5.30 N 6.59

Die freie Base 101 ist ölig.

NMR (CS₂): CH₃ s δ 2.27, CH₂ s 3.60, arom. m 6.96, 1(3)-H s 7.49.

Bis{N-[2-(4-methylbenzyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (31)

Der Komplex 31 fällt nach Verfahren E mit 47% Ausbeute an, Schmp. 153-155° (zweimal aus Äthanol).

IR (KBr): CH 3075, 3055, 3020, 2920, 2885; starke Banden bei 1600, 1585, 1465, 1445, 1362, 1307, 1293, 716 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ε 4.52), Schulter bei 539 (3.51).

NMR: s. Tab. 20 und Abb. 6.

$C_{46}H_{42}N_4Ni$ (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90
Gef. C 77.84 H 5.90 N 8.11
Mol.-Masse 760 (osmometr. in Benzol).

1-Dimethylamino-2-(3,5-dimethylbenzyl)-propenal-(3) (7m)

3,5-Dimethylbenzylbromid ²³¹⁾ (4m) wird in der üblichen Weise zum 3,5-Dimethylbenzyl-malonsäurediäthylester umgesetzt. Ausbeute 58%, Sdp. 133-134°/0.2Torr (Lit. 232): 198-205°/24Torr). IR (Film): 2900, 1740, 1605cm⁻¹.

NMR (CCl₄): Ester-CH₃ t δ 1.18 mit J = 7Hz, CH₃ s 2.27, CH₂-CH A₂B-Spektrum 3.03 und 3.47, OCH₂ q 4.11 mit J = 7Hz, arom. s 6.75

Durch alkalische Hydrolyse gewinnt man die 3,5-Dimethylbenzyl-malonsäure (6m) mit 95% Ausbeute, Schmp. 143-147° (Lit. 232): 147-148°; Lit. 233): 145°).

IR (KBr): 3000 (breit), 1720cm⁻¹.

Die Säure 6m wird nach Verfahren B formyliert (sechs Stdn. bei 90°). Nach der Zersetzung mit Eis bringt man mit Kaliumcarbonat auf ca. p_H 8 und saugt das feste Reaktionsprodukt ab. Das Rohprodukt wird mit Äther/Essigester an basischem Aluminiumoxid chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Essigester isoliert man 37% 7m als farblose Prismen. Zur Analyse wird mehrfach aus tiefgekühltem Äther umkristallisiert. Schmp. 91-93°.

IR (KBr): CH 3010, 2920, 2720; starke Banden bei 1600, 1580, 1400, 1298, 1175, 1118, 953, 878 und 715cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): CH_3 s δ 2.25, NCH_3 s 3.00, CH_2 s 3.77, 1-H s 6.70 (in verd. Lösung 6.85), arom. s 6.75, 3-H s 9.04.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45

Gef. C 77.43 H 8.78 N 6.64

N-[2-(3,5-Dimethylbenzyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10m)

Das nach Verfahren C aus 7m dargestellte 10m-Hydrochlorid wird nicht analysenrein erhalten; Schmp. 223-224°.

Man setzt daher 10m mit verd. Natronlauge und Methlenchlorid frei und entfernt restliches Anilin in fünf Stdn. bei 60°/0.2Torr.

NMR (CS_2): CH_3 s δ 2.23, CH_2 s 3.57, arom. m 6.94, 1(3)-H s 7.50 NH breit 10.7.

Zur Charakterisierung wird nach Verfahren D das 10m-Hydrogenperchlorat bereitet; Ausbeute 56%; Schmp. 231-232° (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH scharf 3350, 3330, 3290; CH 3040, 2915; starke Banden bei 1625, 1615, 1601, 1577, 1487, 1338, 1311, 1295, 1085, 758 und 688cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_2$ (440.9) Ber. C 65.38 H 5.71 N 6.35

Gef. C 65.46 H 5.94 N 6.32

Bis{N-[2-(3,5-dimethylbenzyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3m)

Verfahren E liefert dunkelviolette Nadeln 3m mit 24% Ausbeute. Schmp. 143-144° (viermal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3055, 3019, 2910, 2850; starke Banden bei 1598, 1580, 1460, 1444, 1361, 1309, 1295, 760 und 692cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 411nm (log ϵ 4.49), Schulter bei 520nm (3.58).

NMR: s. Tab. 21 und Abb. 7

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-70	-60	Temperatur [°C]			+26	+26 [a]
α'	2	449	ν	+30850		-47.5	-26	+24600		
			δ	-345			-333			
β	2	216	ν	+3970	+3890	+3750	+3523		+3050	+3409
			δ	-42.6	-43.7	-44.5	-45.7		-47.3	-48.1
δ	2	418 (± 4)	ν		-62	-33	-6		+94	+95
			δ		+5.7	+5.7	+5.9		+5.4	+5.4
ϵ	2	418 (± 4)	ν			+431				+404
			δ			-0.2				+0.2
η -CH ₃	3	136	ν		+84	+88	+91		+100	+99
			δ		+0.6	+0.6	+0.6		+0.6	+0.6
mH	4	418 (± 4)	ν	+2280	+2184	+2060	+1965		+1667	+1669
			δ	-21.1	-21.0	-20.7	-21.4		-20.8	-20.8
pH	2	418 (± 4)	ν	-1450	-1412	-1298	-1207		-909	-918
			δ	+21.2	+21.8	+21.6	+22.4		+22.2	+22.3
oH	4	418 (± 4)	ν		-1032	-933	-944		-653	-668
			δ		+17.3	+17.0	+18.8		+17.9	+18.1

Tabelle 20. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 31 in Cl₂CD-CDCl₂.

[a] in CDCl₃

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	+26 [b]	+57	+79	Temperatur [°C] +98	+121	+126	+140
α'	ν δ					+17000 -365		
β	ν δ	+3236 -50.3	+2850 -48.6	+2733 -49.5	+2640 -50.3	+2510 -50.5	+2488 -50.6	+2407 -50.6
δ	ν δ	+93 +5.4	+125 +5.4	+142 +5.4	+159 +5.4	+182 +5.2	+180 +5.3	+195 +5.1
ϵ	ν δ	+395 +0.4						
η -CH ₃	ν δ	+100 +0.6	+103 +0.6	+104 +0.6	+106 +0.6	+109 +0.6	+108 +0.6	+110 +0.6
mH	ν δ	+1543 -20.8	+1473 -20.8	+1473 -20.8	+1427 -20.9	+1353 -20.6	+1342 -20.6	+1302 -20.4
pH	ν δ	-795 +22.4	-730 +22.7	-730 +22.7	-673 +22.6	-606 +22.6	-587 +22.4	-540 +22.1
oH	ν δ	-569 +18.2	-515 +18.3	-515 +18.3	-460 +18.2	-413 +18.3	-391 +18.0	-352 +17.7

Tabelle 20. (Fortsetzung).

[b] in CS₂

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-55	-30	Temperatur [°C] +26[a]	+27	+63	+127
α'		450	ν δ	+29840 -358	+27330 -366		+22060 -362	+20060 -369	+17060 -372
3	2	214	ν δ	+3880 -44.4	+3643 -46.4	+3176 -49.5	+3160 -49.4	+2936 -51.1	+2571 -52.7
δ	2	416 (± 10)	ν δ	-78 +6.0	-20 +5.9	+68 +5.9	+66 +5.9	+96 +6.1	+158 +6.3
ζ	1	416 (± 10)	ν δ	+312 +1.2	+325 +1.2	+345 +1.2	+336 +1.3	+344 +1.4	+354 +1.4
ζ -CH ₃	6	134	ν δ	+78 +0.7	+86 +0.7	+95 +0.7	+92 +0.7	+96 +0.7	+101 +0.7
mH	4	416 (± 10)	ν δ	+2116 -20.7	+1938 -20.7	+1675 -21.0	+1664 -20.9	+1530 -20.9	+1345 -20.8
pH	2	416 (± 10)	ν δ	-1356 +21.6	-1189 +21.8	-921 +22.4	-925 +22.5	-788 +22.7	-592 +22.5
OH	4	416 (± 10)	ν δ	-966 +16.8	-866 +17.5	-680 +18.3	-674 +18.3	-569 +18.5	-403 +18.3

Tabelle 21. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes ζ_m in Cl₂CD-CDCl₂.

[a] in CDCl₃

$C_{48}H_{46}N_4Ni$ (737.6) Ber. C 78.16 H 6.29 N 7.59
Gef. C 78.25 H 6.28 N 7.75
Mol.-Masse 806 (osmometr. in Benzol)

1-Dimethylamino-2-(2-phenyläthyl)-propenal-(3) (7n)

Aus 1-Brom-2-phenyl-äthan (4n, Hal = Br) erhält man auf dem üblichen Weg (2-Phenyläthyl)-malonsäurediäthylester.^{234,235)}

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.18 mit J = 7Hz, CH_2 m 2.16, CH_2 m 2.58, tert.-CH t 3.26 mit J = 7Hz, OCH_2 q 4.11 mit J = 7Hz, C_6H_5 s 7.15.

Alkalische Hydrolyse des Esters liefert 69% (2-Phenyläthyl)-malonsäure (6n), Schmp. 126-127° (Lit. 234): 130-131°).

Bei der Formylierung nach Verfahren B werden als alkali-unlöslicher Anteil 45% des Acroleins 7n isoliert; Schmp. 100-101° (Methanol/Äthanol 2:1).

IR (KBr): CH 2850; starke Banden bei 1570, 1375, 1298, 1137, 995, 888, 791, 750 und $697cm^{-1}$.

NMR ($CDCl_3$): CH_2CH_2 s δ 2.68, NCH_3 s 3.00, 1-H s 6.44, arom. s 7.16, 3-H s 8.84.

NMR (Benzol): NCH_3 s δ 2.20, CH_2CH_2 s 2.77, 1-H s 5.91, 3-H s 9.09.

In Benzol rücken also nicht, wie erhofft, die Methylensignale auseinander, sondern die Absorption der Dimethylaminogruppe wandert um 0.8ppm feldaufwärts.

$C_{13}H_{17}NO$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89
Gef. C 76.50 H 8.48 N 6.84

(2-Phenyläthyl)-malondialdehyd (9n)

Bei der Hydrolyse von 7n mit einer äquimolaren Menge Natriumhydroxid in wäßrigem Dioxan bei 80° erhält man 9n mit 75% Rohausbeute. Farblose Nadelbüschel; nach dreimaliger Sublimation bei 80°/0.001Torr Schmp. 117-118°.

IR (KBr): Breite Banden bei 2950, 2650 und 1570; starke Absorptionen bei 1220, 992, 880, 779, 749 und $702cm^{-1}$.

NMR ($CDCl_3$): CH_2CH_2 A_2B_2 zentriert um δ 2.63, arom. s 7.21, Aldehyd s 8.15 (2H).

$C_{11}H_{12}O$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86
Gef. C 75.14 H 6.87

N-[2-(2-Phenyläthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10n)

Nach Verfahren C werden aus 9n und Anilin-hydrochlorid 85% zitronengelbes, rohes 10n-Hydrochlorid erhalten. Trotz Chromatographie an Aluminiumoxid in Äthanol ließ sich die Verbindung nicht rein darstellen. Charakterisierung als 10n-Hydrogenperchlorat: Schmp. 206-207° (Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3300; CH 3050, 2920; starke Banden bei 1618, 1575, 1485, 1325, 1300, 1080, 750, 700 und 680cm⁻¹.

$C_{23}H_{23}N_2ClO_4$ (426.9) Ber. C 64.71 H 5.43 N 6.56
Gef. C 64.95 H 5.71 N 6.62

Aus dem Hydrochlorid setzt man 10n mit 69% Ausbeute frei. Das gelbe, zersetzliche Öl ist nach dem Chromatographieren an Aluminiumoxid in Äther frei von Verunreinigungen.

NMR (CS₂): CH₂CH₂ A₂B₂ δ 2.65, arom. m 6.96, 1(3)-H s 7.35
NH sehr breit, schwankend zwischen 9.65 und 10.5.

Bis{N-[2-(2-phenyläthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3n)

Aus 10n-Hydrochlorid wird der Komplex 3n nach Verfahren E mit 90% Ausbeute gewonnen. Dunkelrot-violette Nadeln, Schmp. 163-164° (Essigester).

IR (KBr): CH 3080, 3060, 3025, 2930, 2845; starke Banden bei 1600, 1589, 1578, 1466, 1447, 1310, 1295, 1282, 758, 695 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Chloroform): 411nm (log ε 4.55), Schulter bei 540nm (3.53)

NMR: s. Tab. 22 und Abb. 8

$C_{46}H_{42}N_4Ni$ (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90
Gef. C 77.85 H 5.94 N 8.05

N-[2-[2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-äthyl]-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10o)

Aus 2-Brom-mesitylen ^{236a)} wird die Grignardverbindung ^{236b)} bereitet und mit Äthylenoxid zu 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-äthanol umgesetzt; Ausbeute 81%, Sdp. 85°/0.001Torr (Lit. 237): 145°/17 Torr).

NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.20, 2CH₃ s 2.28, CH₂ t 2.82 mit J = 7Hz, CH₂ t 3.62 mit J = 7Hz, arom. s 6.76.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-55.5	-47	-30	+26[a]	+28.5	+62.5	+90	+127
α'		446	ν δ	+29630 -354		+26860 -360	+22000 -363	+19860 -364			+16800 -366
β	2	163 (± 4)	ν δ	+3164 -36.5	+3100 -37.1	+2936 -37.7	+2660 -41.6	+2450 -43.0	+2310 -43.5	+2177 -45.0	
γ	2	163 (± 4)	ν δ	-539 +8.5	-514 +8.6	-462 +8.5	-341 +8.4	-292 +8.5	-261 +8.6	-224 +8.6	
ϵ	2	425 (± 10)	ν δ	+136 +3.5	+149 +3.5	+170 +3.5	+216 +3.5	+230 +3.3	+254 +3.2	+278 +3.4	
$\zeta + \eta$	3	425 (± 10)	ν δ	+386 +0.5	+385 +0.5	+388 +0.5	+386 +0.6	+396 +0.5	+398 +0.5	+391 +0.7	+392 +0.7
mH	4	425 (± 10)	ν δ	+2130 -20.7	+2069 -20.8	+1951 -20.7	+1652 -20.4	+1675 -21.0	+1540 -20.9	+1448 -20.8	+1352 -20.7
pH	2	425 (± 10)	ν δ	-1372 +21.9	-1311 +21.9	-1202 +22.1	-925 +22.5	-912 +22.6	-779 +22.6	-708 +23.0	-591 +22.7
OH	4	425 (± 10)	ν δ	-1004 +17.4	-950 +17.4	-974 +19.0	-681 +18.4	-665 +18.5	-550 +18.3	-511 +19.0	-403 +18.5

Tabelle 22. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3n in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.
[a] in CS_2

Die Überführung in 2-(2-Bromäthyl)-mesitylen (4o) mit Bromwasserstoffsäure/Schwefelsäure gelingt mit 79% Ausbeute; Schmp. 62-63° (Lit. 237): 74°).

NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.17, 2CH₃ s 2.25, CH₂CH₂ nahezu s 3.17, arom. s 6.71.

Bei der Umsetzung von 4o mit Malonester/Natriumäthylat werden 28% [2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-äthyl]-malonsäurediäthylester erhalten; Sdp. 134°/0.001Torr.

NMR (CCl₄): Ester-CH₃ t δ 1.20 mit J = 7Hz, CH₃ s 2.15, 2CH₃ s 2.22, CH₂CH₂ stark aufgespaltene m ca. 1.87 und 2.53, tert.-CH t 3.26 mit J = 7Hz, OCH₂ q 4.11 mit J = 7Hz, arom. s 6.66.

Dessen alkalische Hydrolyse liefert [2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-äthyl]-malonsäure (6o) mit 56% Ausbeute und Schmp. 40-42°.

6o wird ohne weitere Reinigung nach Verfahren B formyliert. Das dabei anfallende rohe Acrolein 7o setzt man nach Verfahren D zum 10o-Hydrogenperchlorat um: Gelbe Kristalle mit Schmp. 227-228° (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH 3358, 3240 (breit); CH 3055, 2945 (breit); starke Absorptionen bei 1615, 1603, 1578, 1488, 1310, 1294, 1080 (breit), 760, 702 und 689cm⁻¹.

C₂₆H₂₉N₂]ClO₄ (469.0) Ber. C 66.59 H 6.23 N 5.97
Gef. C 66.65 H 6.22 N 5.99

Aus dem Perchlorat wird die reine Base 10o ölig erhalten.

NMR (CS₂): CH₃ s δ 2.17, 2CH₃ s 2.24, CH₂CH₂ m 2.42 und 2.70, arom. Mesityl s 6.70, arom. m 6.96, 1(3)-H s 7.35.

Bis{N-[2-[2-(2,4,6-trimethylphenyl)-äthyl]-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3o)

Nach Verfahren E (in Methanol) fällt der Nickelkomplex 3o mit 30% Ausbeute an. Schmp. 166-167° (Methanol/Äthanol).

IR (KBr): Starke Banden bei 2920, 2855, 1583, 1460, 1442, 1300, 765, 759 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ε 4.46), Schulter bei 503nm (3.63).

NMR: s. Tab. 23 und Abb. 9.

C₅₂H₅₄N₄Ni (793.7) Ber. C 78.69 H 6.86 N 7.06
Gef. C 78.45 H 6.80 N 6.88

Mol.-Masse 778 (osmometr. in Benzol).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-70	-56	-48	-27.5	-3.5	+26[a]	+27
α'		440	$\checkmark$		+29700		+26400	+24000		+22350
			δ		-355		-357	-355		-368
β	2	162	$\checkmark$	+3324	+3203	+3167	+2974	+2792	+2650	+2565
		(± 5)	δ	-36.0	-37.0	-37.8	-38.6	-39.6	-41.6	-40.3
γ	2	145	$\checkmark$	-750	-688	-647	-542	-469	-390	-385
		(± 5)	δ	+10.2	+10.1	+10.0	+9.4	+9.2	+8.9	+8.9
$\int$ -CH ₃	6	134	$\checkmark$	-110	-98	-90	-78	-61	-45	-46
			δ	+2.8	+2.8	+2.8	+2.9	+2.9	+3.0	+3.0
$\int$ -H	2	401	$\checkmark$	+328	+334	+335	+339	+345	+347	+355
			δ	+0.8	+0.8	+0.8	+0.8	+0.8	+0.9	+0.8
θ -CH ₃	3	130	$\checkmark$	+110	+115	+115	+116	+120	+119	+125
			δ	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.1
mH	4	418	$\checkmark$	+2245	+2137	+2085	+1936	+1802	+1645	+1661
		(± 10)	δ	-20.7	-20.8	-21.0	-20.8	-20.9	-20.5	-20.9
pH	2	418	$\checkmark$	-1440	-1374	-1316	-1178	-1048	-919	-907
		(± 10)	δ	+21.1	+21.7	+21.8	+21.9	+22.1	+22.3	+22.2
oH	4	418	$\checkmark$		-1010	-1000	-912	-786	-696	
		(± 10)	δ		+17.3	+17.8	+18.3	+18.2	+18.6	

Tabelle 23. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 30 in Cl₂CD-CDCl₂.
[a] in CS₂

Signal	ν [Hz]		ν [Hz]		Temperatur [°C]		ν [Hz]		Temperatur [°C]		ν [Hz]	
	δ	[ppm]	δ	[ppm]	+46	+51	+61	+85.5	+90	+114	+135	+140
α'	ν					+20370		+18640		+17100	+17000	
	δ					-361		-365		-360	-377	
β	ν				+2466		+2408	+2263	+2027	+2160	+2077	+2027
	δ				-41.1		-41.8	-42.5	-43.0	-43.0	-43.6	-43.0
γ	ν				-350		-326	-280	-224	-251	-229	-224
	δ				+8.8		+8.8	+8.6	+8.5	+8.6	+8.5	+8.5
$\int$ -CH ₃	ν				-34		-20	-6	+12	+4	+12	
	δ				+3.0		+2.9	+2.9	+2.8	+2.8	+2.8	
$\int$ -H	ν				+348							+362
	δ				+0.9							+0.9
Θ -CH ₃	ν				+121		+124	+124	+119	+122	+122	+119
	δ				+0.2		+0.1	+0.1	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2
mH	ν				+1583		+1542	+1448	+1328	+1382	+1328	+1328
	δ				-20.8		-21.0	-20.9	-20.4	-20.8	-20.7	-20.4
pH	ν				-840		-778	-685	-550	-619	-562	-550
	δ				+22.4		+22.3	+22.4	+22.4	+22.4	+22.3	+22.4
oH	ν				-645		-570	-495	-390	-438	-386	-390
	δ				+19.0		+18.4	+18.5	+18.7	+18.5	+18.5	+18.7

Tabelle 23. (Fortsetzung)

N-(2-Isopropyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10p)

Aus Isopropylmalonsäure ²³⁸⁾ (6p) wird der bekannte ⁸⁾ Isopropylmalondialdehyd 9p dargestellt (Verfahren B).

NMR (CDCl₃): CH₃ d δ 1.16 mit J = 7Hz, tert.-CH sept. 2.65, 1(3)-H s 8.30.

Nach Verfahren D gewinnt man aus 9p das 10p-Hydrogenperchlorat: Orange-gelbe Nadeln, Schmp. 181-182° (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3340; CH 3050, 2970; starke Banden bei 1611, 1568, 1300, 1090, 759 und 684cm⁻¹.

C₁₈H₂₁N₂]ClO₄ (364.8) Ber. C 59.26 H 5.80 N 7.68

Gef. C 59.36 H 5.92 N 7.51

Die aus dem Perchlorat freigesetzte Base 10p ist schwer löslich in CS₂.

NMR (CS₂): CH₃ d δ 1.18 mit J = 7Hz, tert.-CH sept. 2.55 mit J = 7Hz, arom. m 7.02, 1(3)-H s 7.55.

Bis[N-(2-isopropyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3p)

Nach Verfahren E werden 59% Nickelkomplex 3p erhalten. Schmp. 147-148° (Essigester).

IR (KBr): CH 3075, 3052, 3020, 2960, 2860; starke Absorptionen bei 1595, 1585, 1468, 1445, 1295 (breit), 1210, 934, 760 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ϵ 4.53), Schulter bei 535nm (3.52).

NMR: s. Tab. 24 und Abb. 12.

C₃₆H₃₈N₄Ni (585.4) Ber. C 73.86 H 6.54 N 9.57

Gef. C 73.94 H 6.57 N 9.62

Mol.-Masse 576 (osmometr. in Benzol).

(2-Butyl)-malonsäurediäthylester: Das nach Vorschrift erhaltene Präparat hat Sdp. 105-108°/10Torr (Lit. 239): 110-120°/19Torr).

NMR (CCl₄): 2CH₃ δ ca. 1.00, Ester-CH₃ t 1.25 mit J = 7Hz, 2-H m 2.07, tert.-CH d 3.12 mit J = 7Hz, OCH₂ q 4.15 mit J = 7Hz.

(2-Butyl)-malonsäure (6q) wird mit Schmp. 73-74° erhalten (Lit. 240): 76°).

NMR (CDCl₃): 2-H m δ 2.17, tert.-CH d 3.37 mit J = 7Hz, OH 8.72.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] # [ppm]	Temperatur [°C]		
α'		453		-49	-31	+27
			ν	+28200	+26450	+21500
			δ	-347	-352	-354
β	1	153	ν	+1595	+1555	+1420
			δ	-18.1	-19.0	-21.2
γ	6	71	ν	-268	-243	-176
			δ	+4.2	+4.2	+4.2
mH	4	421 (± 8)	ν	+2072	+1970	+1662
			δ	-20.7	-21.0	-20.8
pH	2	421 (± 8)	ν	-1308	-1205	-912
			δ	+21.7	+22.0	+22.4
oH	4	421 (± 8)	ν	-992	-903	-681
			δ	+17.8	+17.9	+18.5
					+70.5	+120
					+19260	+16850
					-360	-360
					+1340	+1260
					-22.8	-24.3
					-144	-116
					+4.1	+4.1
					+1506	+1364
					-20.8	-20.7
					-754	-609
					+22.6	+22.7
					-566	-441
					+19.0	+19.0

Tabelle 24. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $3p$ in $Cl_2CD-CDCl_2$.

1-Dimethylamino-2-(2-butyl)-propenal-(3) (7q) fällt nach Verfahren B mit 43% Ausbeute an und wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Sdp. 76-77°/0.001Torr.

NMR (CDCl₃): CH₃ t δ 0.82 mit J = 7Hz, CH₃ d 1.23 mit J = 7Hz, CH₂ qui 1.68 mit J = 7Hz, tert.-CH sext 2.78 mit J = 7Hz, NCH₃ s 3.12, 1-H s 6.54, 3-H d 8.81 mit J = 1.5Hz.

N-[2-(2-Butyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10q)

Aus dem rohen 7q wird nach Verfahren D das 10q-Hydrogenperchlorat mit 56% Ausbeute bereitet. Schmp. 184-185°(Äthanol).

IR (KBr): NH 3365 und 3315 (scharf), 3350 (breit); CH 3050, 2960, 2925, 2875; starke Banden bei 1611, 1570, 1300, 1190, 1088, 757 und 686cm⁻¹.

C₁₉H₂₃N₂ClO₄ (378.9) Ber. C 60.24 H 6.12 N 7.39

Gef. C 60.57 H 6.11 N 7.20

Die ölige freie Base 10q läßt sich nicht rein erhalten.

NMR (CS₂): Äthyl-CH₃ t δ 0.92, CH₃ d 1.19 mit J = 7Hz, CH₂ m ca. 1.38 mit J = 7Hz, tert.-CH m 2.15 mit J = 7Hz, arom. m 7.00, 1(3)-H s 7.51.

Bis{N-[2-(2-butyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3q)

Verfahren E liefert den Komplex 3q mit 37% Ausbeute. Schmp. 160-161° (Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3015, 2950, 2918, 2855; starke Banden bei 1581, 1465, 1440, 1362, 1334, 1298, 1211, 933, 753 und 688cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ε 4.45), Schulter bei 526nm (3.47).

NMR: s. Tab. 25 und Abb. 13

C₃₈H₄₂N₄Ni (613.5) Ber. C 74.40 H 6.90 N 9.13

Gef. C 74.22 H 6.82 N 9.35

Mol.-Masse 623 (osmometr. in Benzol)

3-Pentanol: Aus Diäthylketon und Natriumborhydrid in 0.2n Natronlauge mit 81% Ausbeute und Sdp. 105-118° erhalten.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 0.92 mit J = 7Hz, CH₂ pseudo-qui 1.42 mit J = 6Hz, tert.-CH qui 3.37 mit J = 6Hz, OH scharfes s ca. 3.6.

signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz]		Temperatur [°C]										
			δ	ν	-70	-62	+29800	-56	-54.5	-45.5	-40	-30.5	-29.5		
α'		451	ν		+31800										
			δ		-355										
β	1	129	ν		+560	+631		+670	+700	+724	+730	+738	+736		
			δ		-4.9	-5.9		-6.5	-7.0	-7.6	-7.8	-8.2	-8.3		
γ	1	83 (±7)	ν		-954	-891		-869	-846	-808	-770	-731	-723		
			δ		+11.8	+11.5		+11.5	+11.3	+11.3	+11.1	+11.0	+11.0		
γ -CH ₃	3	71.5	ν		-435	-390		-395	-370	-352	-334	-309	-313		
			δ		+5.8	+5.5		+5.7	+5.4	+5.4	+5.3	+5.2	+5.2		
γ	1	83 (±7)	ν		+40			+25	0	0	0	-12			
			δ		+0.5			+0.7		+1.0	+1.1	+1.3			
δ	3	55	ν		-380	-344		-345	-326	-312	-300	-281	-283		
			δ		+4.9	+4.7		+4.8	+4.7	+4.7	+4.6	+4.6	+4.6		
mH	4	420 (±8)	ν		+2300	+2208		+2174	+2140	+2087	+2040	+1971	+1979		
			δ		-21.3	-21.1		-21.3	-21.0	-21.2	-21.1	-21.0	-21.2		
pH	2	420 (±8)	ν		-1435	-1435		-1420	-1373	-1332	-1277	-1225	-1232		
			δ		+21.8	+21.8		+22.3	+22.0	+22.3	+22.1	+22.3	+22.5		
oH	4	420 (±8)	ν		-1045			-968	-946	-923	-887	-900			
			δ		+17.2			+17.0	+17.4	+17.5	+17.7	+18.0			

Tabelle 25. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3q in $Cl_2CD-CDCl_2$.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	-11	-6	+8	+25	+25[a]	Temperatur [°C]					+90	+115.5	+130
α'	ν						+21900							
	δ						-360							
β	ν	+768	+772	+817			+800	+805		+820		+825	+842	+837
	δ	-9.3	-9.6	-10.8			-11.2	-11.3		-12.8		-14.2	-15.3	-16.0
γ	ν	-644	-634	-572	-532	-528	-530	-525	-483	-450	-430	-393	-356	-332
	δ	+10.7	+10.7	+10.3	+10.2	+10.2	+10.3	+10.2	+10.1	+9.9	+9.8	+9.7	+9.4	+9.4
γ -CH ₃	ν	-270	-265	-236	-216	-216	-226	-214	-188	-172	-164	-152	-137	-126
	δ	+5.0	+5.1	+4.9	+4.8	+4.8	+5.0	+4.8	+4.6	+4.6	+4.5	+4.6	+4.5	+4.5
γ	ν	-23	-30	-35	-40	-46	-47	-46	-44	-50	-50	-56	-54	-57
	δ	+1.6	+1.7	+1.9	+2.1	+2.2	+2.2	+2.2	+2.3	+2.5	+2.6	+2.8	+3.0	+3.1
δ	ν	-248	-243	-219	-205	-192	-200	-200	-188	-172	-164	-152	-137	-126
	δ	+4.4	+4.5	+4.3	+4.3	+4.1	+4.3	+4.3	+4.3	+4.2	+4.2	+4.2	+4.1	+4.1
mH	ν	+1858	+1833	+1743	+1680	+1676	+1670	+1670	+1601	+1540	+1516	+1450	+1389	+1344
	δ	-21.0	-21.2	-20.8	-21.0	-20.9	-21.0	-21.0	-21.0	-20.8	-21.0	-20.9	-21.0	-20.8
pH	ν	-1112	-1087	-1003	-926	-936	-930	-926	-847	-803	-762	-695	-633	-588
	δ	+22.5	+22.6	+22.4	+22.4	+22.6	+22.6	+22.6	+22.5	+22.8	+22.6	+22.6	+22.6	+22.7
OH	ν	-786	-794	-722	-666	-702	-666	-669	-609	-565	-545	-494	-440	-400
	δ	+17.7	+18.2	+18.0	+18.1	+18.7	+18.2	+18.2	+18.2	+18.3	+18.4	+18.5	+18.5	+18.5

Tabelle 25. (Fortsetzung)

[a] in CS₂

3-Brompentan (4r): Die Darstellung von 4r ist der kritische Schritt der Synthese von 10r. Auch wenn man völlig reines 3-Pentanol mit Bromwasserstoffsäure umsetzt, bildet sich ein isomeres Nebenprodukt,²⁴¹⁾ das sich in den folgenden Schritten anreichert und die strukturelle Identität des Komplexes in Frage stellt. Die Bildung des Nebenprodukts wird aber bei Verwendung von Phosphortribromid weitgehend unterdrückt.

Zu 70.5g (0.8Mol) 3-Pentanol tropft man unterhalb von 10° langsam 26.6ccm (0.28Mol) Phosphortribromid und rührt noch zwei Tage bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 50ccm Wasser wird mit Wasserdampf in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Man trennt ab, extrahiert noch zweimal mit je 20ccm Methylenchlorid, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert: Ausbeute an 4r 65%, Sdp. 111-114° (Lit. 241): 117°).

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.05 mit J = 7Hz, CH₂ qui 1.85 mit J = 6.5Hz, tert.-CH qui 3.87 mit J = 6.5Hz.

(3-Pentyl)-malonsäurediäthylester wird aus 4r mit 64% Ausbeute bereitet und enthält noch Spuren von Malonester und einem Isomeren. Sdp. 103-126°/14Torr (Lit. 242): 130°/16Torr; Lit. 241): 100-102°/3Torr).

NMR (CCl₄): Pentyl-CH₃ t δ 0.90 mit J = 7Hz, CH₂ (verdeckt) ca. 1.33, Ester-CH₃ t 1.27 mit J = 7Hz, tert.-CH m 1.97, CH (Malon) d 3.30 mit J = 7Hz, OCH₂ q 4.15 mit J = 7Hz.

(3-Pentyl)-malonsäure (6r): Der 6r-Diäthylester wird mit überschüssigem Kaliumhydroxid in 65proz. Äthanol in fünf Stdn. unter Rückfluß hydrolysiert. Man zieht die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, säuert mit halbkonz. Salzsäure an, rotiert erneut ein und destilliert Wasserreste mit Benzol azeotrop ab. Nach Trocknen über Kaliumhydroxid wird dreimal mit warmem Benzol ausgezogen: 74% öliges Rohprodukt, enthält laut NMR-Spektrum in geringer Menge ein Isomeres. In zwei Tagen scheiden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle ab, die mit Petroläther abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert werden: 16% Ausbeute an reinem 6r mit Schmp. 54-58° (Lit. 242): 58°). Diese isomerenfreie Probe wird in den folgenden Syntheseschritten verwendet.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 0.95 mit J = 6.5Hz, CH₂ qui 1.52 mit J = 6.5Hz, tert.-CH breites m 2.00, Malon-CH d 3.50 mit J = 6.5Hz, COOH s 12.2.

(3-Pentyl)-malondialdehyd (9r): Nach Verfahren B werden 2.00g (11.5mMol) reine Säure 6r formyliert. Die CO₂-Entwicklung setzt erst oberhalb von 70° ein; in drei Stdn. bei 90° entstehen 20 mMol Gas. Nach 20 Stdn. bei Raumtemperatur wird mit 70g Eis zer-
setzt und einen Tag lang aufbewahrt. Man schüttelt dreimal mit Methylenchlorid aus, wäscht neutral, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Solvens bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand ent-
hält nur spurenweise das Acrolein-Derivat 7r, aber noch sehr viel N,N-Dimethylformamid, das auch durch fraktionierte Destil-
lation nicht abzutrennen ist. Rohausbeute an isomerenfreiem 9r 43%. Ein kristallines Kupferchelat bildet sich nicht.
NMR (CCl₄): CH₃ m δ ca. 0.87, CH₂ m ca. 1.57, tert.-CH m vermut-
lich ca. 2.20, Aldehyd s 8.16, OH s ca. 11.4.

N-[2-(3-Pentyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10r)

Roher Dialdehyd 9r wird nach Verfahren D in 1-Propanol umgesetzt. Erst beim Füllen mit Wasser kristallisiert das 10r-Hydrogenper-
chlorat mit 16% Ausbeute. Schmp. 165-167° (1-Propanol), schwach
gelb gefärbtes Kristallpulver.

IR (KBr): NH 3300 (breit); CH 3045, 2960, 2925, 2865; starke
Banden bei 1610, 1565, 1295, 1185, 1110, 1080, 755 und 684cm⁻¹.

C₂₀H₂₅N₂]ClO₄ (392.9) Ber. C 61.14 H 6.41 N 7.13

Gef. C 61.20 H 6.30 N 7.43

Geht man von ungereinigter (3-Pentyl)-malonsäure aus, so erhält
man ein analysenreines Isomere ngemisch mit Schmp. 152-154° und
dem gleichen IR-Spektrum.

Aus dem Perchlorat wird 10r als gelbes, isomerenfreies Öl erhal-
ten.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 0.92 mit J = 7Hz, CH₂ und tert.-CH breites m
ca. 1.50, arom. m 7.09, 1(3)-H s 7.50, NH nicht auffindbar.

Bis{N-[2-(3-pentyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nik-
kel(II) (3r)

Nach Verfahren E gewinnt man schwarze Nadeln 3r mit 68% Ausbeute,
Schmp. 204-205.5°. Umlösen aus Essigester erhöht den Schmp. nicht.
IR (KBr): CH 3050, 3015, 2950, 2915, 2850,; starke Banden bei
1580, 1460, 1437, 1340, 1300, 1210, 755 und 690cm⁻¹.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] δ [ppm]	-50	-45	-39.5	-36	-33	-32	-20	-19.5
α'		450	ν δ			+27400 -352					+25000 -348
β	1	90 (± 15)	ν δ	+125 -0.4	+156 -0.8		+190 -1.3	+203 -1.5	+230 -1.9	+245 -2.2	+260 -2.4
γ	2	90 (± 15)	ν δ	+40 +0.6	+31 +0.7	+30 +0.8	+30 +0.8	+30 +0.8	+33 +0.8	+24 +0.9	+25 +0.9
δ	2	90 (± 15)	ν δ	-944 +12.9	-900 +12.6	-880 +12.7	-853 +12.5	-843 +12.5	-832 +12.4	-778 +12.3	-772 +12.2
ϵ	6	55	ν δ	-389 +5.5	-378 +5.5	-360 +5.4	-355 +5.4	-352 +5.5	-340 +5.3	-321 +5.3	-311 +5.2
mH	4	425 (± 8)	ν δ	+2135 -21.3	+2092 -21.2	+2045 -21.1	+2032 -21.3	+2013 -21.3	+1987 -20.9	+1922 -21.2	+1905 -21.0
pH	2	425 (± 8)	ν δ	-1387 +22.8	-1346 +22.6	-1300 +22.5	-1281 +22.6	-1270 +22.7	-1247 +22.5	-1182 +22.7	-1162 +22.5
oH	4	425 (± 8)	ν δ	-1000 +17.8	-955 +17.6	-930 +17.7	-895 +17.5	-900 +17.8	-900 +17.8	-864 +18.2	-870 +18.3

Tabelle 26. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3r}$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

Signal	ν [Hz]		Temperatur [°C]									
	δ	[ppm]	+27	+55	+71	+78	+80.5	+96	+102	+117	+120.5	+124
ω	ν		+22000				+18300				+16600	
	δ		-362				-353				-355	
β	ν		+370	+375	+425			+470	+483			
	δ		-4.7	-5.2	-6.5			-7.8	-8.3			
γ	ν		+14	+6		+4	0	0		0	-13	-8
	δ		+1.3	+1.5		+1.7	+1.8	+1.9		+2.0	+2.3	+2.2
γ	ν		-606	-518	-480	-464	-460	-418	-414	-388	-385	-366
	δ		+11.7	+11.2	+11.0	+10.7	+10.8	+10.5	+10.6	+10.4	+10.5	+10.1
δ	ν		-243	-208	-193	-185	-180	-162	-165	-155	-150	-142
	δ		+5.0	+4.8	+4.7	+4.7	+4.7	+4.6	+4.6	+4.6	+4.5	+4.4
mH	ν		+1680	+1575	+1517	+1500	+1475	+1418	+1402	+1382	+1364	+1342
	δ		-21.1	-21.1	-21.0	-21.1	-20.8	-20.5	-20.5	-20.9	-20.7	-20.4
pH	ν		-950	-836	-779	-757	-740	-677	-680	-638	-625	-600
	δ		+23.1	+23.1	+23.2	+23.2	+23.0	+22.7	+23.2	+23.2	+23.1	+22.7
OH	ν		-680	-601	-552	-526	-535	-474	-472	-437	-450	-412
	δ		+18.5	+18.8	+18.8	+18.7	+19.0	+18.5	+18.8	+18.8	+19.1	+18.6

Tabelle 26. (Fortsetzung)

UV/VIS (Dioxan): 414nm (log ϵ 4.49), Schulter bei 539nm (3.50).
NMR: s. Tab. 26 und Abb. 14.

$C_{40}H_{46}N_4Ni$ (641.6) Ber. C 74.89 H 7.23 N 8.73
Gef. C 75.01 H 7.12 N 8.93
Mol.-Masse 644 (osmometr. in Benzol).

Das aus unreiner Säure 6r hergestellte, analysenreine Isomeren-
gemisch schmilzt bei 183-185° und besitzt das gleiche IR-Spek-
trum.

N-(2-Cyclopentyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10s)

Aus Bromcyclopentan ²⁴³⁾ wird Cyclopentyl-malonsäurediäthylester
auf dem üblichen Weg hergestellt; Ausbeute 70%, Sdp. 83-84°/0.05
Torr (Lit. 244): 100-104°/1.5Torr).

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.23 mit J = 7Hz, CH_2 m 1.60. tert.-CH brei-
tes m 2.38, Malon-CH d 3.05 mit J = 9.5Hz, OCH_2 q 4.13 mit J =
7Hz.

Durch Verseifung kommt man zur Cyclopentyl-malonsäure (6s): Aus-
beute 82%, Schmp. 160-163° (Lit. 245): 162°).

Die Formylierung von 6s nach Verfahren B liefert mit 46% Ausbeute
ein 1:3-Gemisch der bekannten ²⁴⁶⁾ Produkte 7s (Acrolein-Derivat)
und 9s (Dialdehyd).

Dieses rohe Produktgemisch wird nach Verfahren D mit 75% Ausbeute
zum 10s-Hydrogenperchlorat umgesetzt; Schmp. 166-167° (Äthanol).
IR (KBr): NH 3300 breit; CH 3045, 2950, 2865; starke Banden bei
1610, 1600, 1565, 1500, 1484, 1305 (breit), 1085 (breit), 757
und $685cm^{-1}$.

$C_{20}H_{23}N_2ClO_4$ (390.9) Ber. C 61.46 H 5.93 N 7.17
Gef. C 61.48 H 6.03 N 7.09

Freie Base 10s:

NMR (CS_2): cyclo- C_5H_9 unstrukturiert δ ca.1.87, arom. m 7.00,
1(3)-H s 7.56.

Bis[N-(2-cyclopentyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']
nickel(II) (3s)

Nach Verfahren E erhält man den Nickelkomplex 3s mit 63% Ausbeu-
te; Schmp. 188-190° (Essigester).

IR (KBr): CH 3070, 3050, 3020, 2940, 2860; starke Banden bei
1590, 1580, 1575, 1462, 1441, 1304, 1290, 1209, 750 und $682cm^{-1}$.

UV/VIS (Dioxan): 409nm (log ϵ 4.44), Schulter bei 540nm (3.42).

NMR: s. Tab. 27 und Abb. 15.

$C_{40}H_{42}N_4Ni$ (637.5) Ber. C 75.36 H 6.64 N 8.79

Gef. C 75.51 H 6.62 N 9.06

Mol.-Masse 626 (osmometr. in Benzol).

N-(2-Cyclohexyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10t)

Cyclohexyl-malonsäurediäthylester ^{247,248)} wird zur Cyclohexyl-malonsäure 6t verseift. Schmp. 173-175° (Lit. 247): 183-184°; Lit. 248): 176-178°).

Die Formylierung von 6t nach Verfahren B liefert ein Gemisch des bekannten ²⁴⁶⁾ Cyclohexyl-malondialdehyds 9t und des Acrolein-Derivats 7t.

Dieses Gemisch wird ohne Reinigung nach Verfahren C umgesetzt. Nach Behandeln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid und dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 24% gelbe Kristalle 10t mit Schmp. 101.5-102.5°.

IR (KBr): NH 3400; CH 3010, 2900, 2830; starke Banden bei 1650, 1605, 1540, 1485, 1300, 1280, 1160, 1125, 1020, 763, 742, 695 und 681cm⁻¹.

NMR (CS₂): cyclo-C₆H₁₁ breit und unstrukturiert δ 1.57, arom. m 6.96, 1(3)-H s 7.55, NH ca. 12.0.

$C_{21}H_{24}N_2$ (304.4) Ber. C 82.85 H 7.95 N 9.20

Gef. C 82.31 H 7.68 N 9.05

Zur besseren Charakterisierung wird das 10t-Hydrogenperchlorat dargestellt: Schmp. 179-180° (Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3300; CH 3050, 2930, 2860; starke Banden bei 1611, 1600, 1565, 1484, 1305 (breit), 1180, 1120, 1080, 759 und 688cm⁻¹.

$C_{21}H_{25}N_2]ClO_4$ (404.9) Ber. C 62.30 H 6.22 N 6.92

Gef. C 62.33 H 6.37 N 6.70

Bis[N-(2-cyclohexyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3t)

Nach Verfahren E erhält man dunkelviolette Quader 3t mit 35% Ausbeute. Schmp. 212-213° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3015, 2912, 2840; starke Banden bei 1580, 1460, 1442, 1309, 1290, 1207, 759 und 690cm⁻¹.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-70	-56	-55	-40	-29.5	-26	-13	+7
α'		454	ν δ	+29400					+26300		
				-352					-358		
β	1	112 (± 15)	ν δ	+2280	+2120				+2078	+2112	+2081
				-24.6	-24.4				-27.2	-29.1	-30.8
γ	2	112 (± 15)	ν δ	-1000	-926	-900	-832	-799	-792	-743	-657
				+12.6	+12.6	+12.3	+12.3	+12.4	+12.6	+12.4	+12.0
γ	2	112 (± 15)	ν δ	-763	-694	-664	-617	-580	-570	-533	-458
				+9.9	+9.8	+9.5	+9.5	+9.4	+9.4	+9.4	+8.9
δ	2	112 (± 15)	ν δ	-53	-42	-39	-26	-18	-18	-7	+6
				+1.9	+1.9	+1.9	+1.8	+1.8	+1.8	+1.5	+1.7
δ	2	112 (± 15)	ν δ	+150	+147	+143	+137	+132	+126	+124	+115
				-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.3	-0.2	-0.1	0
mH	4	420 (± 10)	ν δ	+2260	+2143	+2111	+2017	+1965	+1943	+1860	+1732
				-20.8	-20.9	-20.7	-20.8	-21.0	-21.0	-20.9	-20.5
pH	2	420 (± 10)	ν δ	-1475	-1374	-1338	-1256	-1200	-1185	-1109	-978
				+21.5	+21.8	+21.4	+21.8	+22.0	+22.2	+22.2	+21.8
oH	4	420 (± 10)	ν δ			-973	-907	-870	-898	-801	-727
						+17.0	+17.3	+17.5	+18.2	+17.7	+18.0

Tabelle 27. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes β_s in Cl₂CD-CDCl₂.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]		+24		+26 [a]		Temperatur [°C]						
							+27	+60	+90	+114	+135	+140	
ω'	ν						+21700						
	δ						-356						
β	ν		+2040		+2041		+2023	+1987	+1932	+1877	+1837	+1815	
	δ		-32.0		-32.2		-32.1	-34.9	-36.9	-38.2	-39.3	-39.3	
α	ν		-609		-615		-605	-526	-470	-431	-402	-391	
	δ		+12.0		+12.1		+12.0	+11.9	+11.8	+11.7	+11.7	+11.6	
γ	ν		-414		-420		-413	-343	-298	-265	-240	-233	
	δ		+8.8		+8.9		+8.8	+8.5	+8.3	+8.2	+8.0	+8.0	
δ	ν		+13		+12		+11	+25	+33	+38	+43	+43	
	δ		+1.7		+1.7		+1.7	+1.6	+1.6	+1.6	+1.5	+1.6	
δ	ν		+112		+115		+103	+102	+98	+94	+92	+95	
	δ		0		0		+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+0.4	+0.4	
mH	ν		+1671		+1650		+1657	+1537	+1445	+1379	+1325	+1314	
	δ		-20.8		-20.5		-20.7	-20.8	-20.8	-20.7	-20.6	-20.6	
pH	ν		-910		-930		-916	-778	-686	-619	-565	-549	
	δ		+22.1		+22.5		+22.4	+22.3	+22.4	+22.5	+22.4	+22.3	
oH	ν		-672		-690		-660	-563	-485	-437	-402	-360	
	δ		+18.2		+18.5		+18.1	+18.3	+18.6	+18.5	+18.7	+18.0	

Tabelle 27. (Fortsetzung)

[a] in CS₂

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-70	-67	-60	-56	-39	-31	-21	-9.5
α'			ν				+29500				
			δ				-353				
B	1	94 (± 16)	ν	+1405		+1400	+1410	+1388	+1395	+1390	+1367
			δ	-14.9		-15.6	-16.0	-16.9	-17.6	-18.2	-18.7
γ	2	94 (± 16)	ν	-1026	-990	-975	-939	-860	-814	-794	-720
			δ	+12.7	+12.5	+12.7	+12.6	+12.5	+12.3	+12.5	+12.0
γ	2	94 (± 16)	ν	-892	-870	-861	-824	-759	-710	-685	-618
			δ	+11.2	+11.1	+11.3	+11.1	+11.2	+10.8	+11.0	+10.5
ϵ	1	94 (± 16)	ν	-117		-120	-103	-89	-79	-72	-60
			δ	+2.4		+2.5	+2.4	+2.4	+2.3	+2.3	+2.3
δ_{eq}	2	94 (± 16)	ν	+240			+290		+255	+251	+240
			δ	-1.7			-2.4		-2.2	-2.2	-2.2
$\delta_{ax} + \epsilon$	3	94 (± 16)	ν	-192		-185	-175	-154	-140	-134	-114
			δ	+3.2		+3.3	+3.3	+3.3	+3.2	+3.2	+3.1
mH	4	418 (± 8)	ν	+2267	+2250	+2201	+2152	+2015	+1948	+1907	+1792
			δ	-21.0	-21.1	-21.2	-21.0	-20.8	-20.7	-21.0	-20.2
pH	2	418 (± 8)	ν	-1483	-1440	-1435	-1376	-1268	-1194	-1161	-1041
			δ	+21.6	+21.4	+22.1	+21.9	+22.0	+21.8	+22.2	+21.6
oH	4	418 (± 8)	ν					-899		-825	
			δ					+17.2		+17.6	
M (magn. Dipolmoment in B.M.)					3.19					3.25	

Tabelle 28. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3t}$ in $Cl_2CD-CDCl_2$.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	+26	+28	+58	+69	+80	+99	+111.5	+117.5	+130	+138.5
ω'	ν		+24450								
	δ		-403								
β	ν	+1315	+1310	+1282	+1265	+1269	+1241	+1230	+1220	+1224	+1210
	δ	-20.4	-20.4	-22.0	-22.3	-23.2	-23.8	-24.4	-24.6	-25.5	-25.6
γ	ν	-619	-636	-548	-537	-509	-472	-464	-440	-428	-411
	δ	+11.9	+12.3	+11.9	+12.1	+11.9	+11.8	+12.0	+11.7	+11.8	+11.6
γ	ν	-531	-546	-465	-455	-429	-395	-378	-368	-355	-342
	δ	+10.5	+10.8	+10.3	+10.5	+10.3	+10.2	+10.1	+10.1	+10.1	+10.0
ε	ν		-43	-24		-18	-10		-3		0
	δ		+2.3	+2.4		+2.4	+2.2		+2.1		+2.2
$\delta_{eq.}$	ν	+226	+222	+209	+203	+199	+192	+189	+186	+180	+179
	δ	-2.2	-2.2	-2.1	-2.1	-2.1	-2.0	-2.0	-2.0	-1.9	-2.0
$\delta_{ox} + \varepsilon$	ν	-91	-92	-73		-64	-55		-47		-39
	δ	+3.1	+3.1	+3.1		+3.1	+3.1		+3.1		+3.1
mH	ν	+1649	+1650	+1534	+1501	+1469	+1409	+1379	+1360	+1336	+1312
	δ	-20.6	-20.7	-20.7	-20.7	-20.8	-20.6	-20.7	-20.6	-20.7	-20.6
pH	ν	-911	-910	-792	-755	-725	-656	-632	-606	-587	-555
	δ	+22.2	+22.3	+22.4	+22.4	+22.5	+22.4	+22.6	+22.4	+22.6	+22.4
OH	ν		-694	-505	-556	-466	-434	-464	-390		-380
	δ		+18.7	+17.1	+18.8	+17.4	+17.7	+19.1	+17.7		+18.3
M		3.18			3.12						

Tabelle 28. (Fortsetzung).

IR (KBr): CH 3050, 3015, 2912, 2840; starke Banden bei 1580, 1460, 1442, 1309, 1290, 1207, 759 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 409nm (log ϵ 4.52), Schulter bei 532nm (3.53).

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ (665.6) Ber. C 75.79 H 6.97 N 8.42

Gef. C 75.60 H 7.02 N 8.14

Mol.-Masse 721 (osmometr. in Benzol).

N-(2-Allyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10u)

Aus Allylbromid ²⁴⁹⁾ wird Allylmalonsäurediäthylester ²⁵⁰⁻²⁵²⁾ mit 84% Reinausbeute dargestellt. Sdp. $102-104^\circ/10\text{Torr}$ (Lit. 251): $108-110^\circ/16\text{Torr}$; 252): $116-124^\circ/20\text{Torr}$).

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.23 mit J = 7Hz, Allyl- CH_2 pseudo-t 2.55, Malon-CH dd (X von ABX) 3.28, OCH_2 q 4.15 mit J = 7Hz, Olefin (ABC-Teil von ABCY) ca. 5.0, ca 5.14 und ca. 5.75.

Alkalische Verseifung liefert 70% Allylmalonsäure (6u). Schmp. $102-103^\circ$ (aus Benzol). (Lit. 250): 103° ; 252): 102°).

Die Formylierung von 6u nach Verfahren B ergibt 50% 2-Allyl-1-dimethylamino-propenal-(3) 7u als gelbliches Öl mit Sdp. $93-95^\circ/0.001\text{Torr}$ (Lit. 18): 100° (Badtemperatur)/ 0.35Torr).

Umsetzung von 7u nach Verfahren C ergibt nach Ausfällen mit Äther 31% 10u-Hydrochlorid in hellgelben Plättchen. Schmp. $227.5-228^\circ$ (Äthanol).

IR(KBr): NH 3165, 3100 und breit ca. 3000; CH 3045, 3022, 2980; starke Banden bei 1620, 1570, 1490, 1331, 1292, 1179, 768 und 690cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (298.8) Ber. C 72.35 H 6.41 N 9.38

Gef. C 71.98 H 6.34 N 9.54

Die freie Base 10u ist ölig.

NMR (CS_2): Allyl- CH_2 pseudo-d δ 3.00 mit J = 7Hz, olefin. CH_2 m ca. 5.04, CH m ca. 5.80, arom. m 7.05, 1(3)-H s 7.49.

Bis[N-(2-allyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3u)

Aus 10u erhält man nach Verfahren E 53% violette Kristalle 3u. Schmp. $131-132^\circ$ (Äthanol).

IR (KBr): CH 3080, 3055, 3020, 3000, 2970, 2920, 2880, 2840;
CC 1631; starke Absorptionen bei 1595, 1584, 1462, 1444, 1360,
1305, 1290, 1278, 1188, 760 und 690cm^{-1} .
UV/VIS (Dioxan): 408nm (log ϵ 4.52), Schulter bei 526nm (3.54).
NMR (CS_2 bei 26°): β +3300Hz (2H), γ + δ -35Hz (2), δ +205 (1),
mH +1660 (4), pH -920 (2), oH -660 (4).

Reduzierte Verschiebungen δ : β -52.1, γ +6.4, δ +2.4 und +5.6,
mH -20.7, pH +22.4 und oH +18.1ppm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (581.4) Ber. C 74.37 H 5.89 N 9.64
Gef. C 74.45 H 5.86 N 9.90
Mol.-Masse 565 (osmometr. in Aceton).

N-[2-Allyl-3-(4-methylphenylimino)-1-propenyl]-4-methylanilin
(10u')

Nach Verfahren C ergeben sich aus 7u mit 4-Methylanilin anstelle
von Anilin 35% 10u'-Hydrochlorid als orangegelbes Pulver mit
Schmp. 222-223 $^\circ$ (Zersetzung) (Äthanol).

IR (KBr): NH ca. 3000 (breit) und 3150; CH 3065, 3020, 2970,
2915, 2850; starke Banden bei 1619, 1602, 1570, 1478, 1328, 1295,
1183 und 812cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$ (326.9) Ber. C 73.49 H 7.09 N 8.57
Gef. C 73.55 H 7.01 N 8.68

Die freie Base 10u' ist ebenfalls ein Öl.

NMR (CS_2): CH_3 s δ 2.25, Allyl- CH_2 pseudo-d 2.97, olefin. CH_2
m ca. 5.00, CH m ca. 5.76, C_6H_4 AA'BB' zentriert um 6.86,
1(3)-H s 7.42.

Bis[N-[2-allyl-3-(4-methylphenyl)-1-propenyl]-4-methylanilinato-
N,N']nickel(II) (3u')

Aus 10u'-Hydrochlorid gewinnt man nach Verfahren E den violetten
Komplex 3u' mit 60% Ausbeute und Schmp. 145-147 $^\circ$.

IR (KBr): CH 3078, 3045, 3009, 2990, 2968, 2910, 2863, 2850, 2815;
CC 1633; starke Banden bei 1587, 1460, 1422, 1360, 1310, 1297,
1192 und 812cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 410nm (log ϵ 4.52), Schulter bei 526nm (3.56).

NMR (CS_2 bei 26°): α' +21900, β +3312 (2H), $\gamma + \delta$ -40 (2), δ +205 (1), mH +1657 (4), pCH_3 +1794 (6), oH -680Hz (4).

Reduzierte Verschiebungen δ : α' -360, β -52.3, γ +6.5, δ +2.4, δ +5.7, mH -20.8, pCH_3 -27.7, oH +18.2ppm.

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}$ (637.5) Ber. C 75.36 H 6.64 N 8.79

Gef. C 75.40 H 6.63 N 8.70

Mol.-Masse 651 (osmometr. in Benzol).

N-(2-Cinnamyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10v)

Aus Cinnamylbromid ²⁵³⁾ wird Cinnamyl-malonsäurediäthylester mit 52% Ausbeute erhalten. Sdp. $135-139^\circ/0.01\text{Torr}$ (Lit. 254): $180-200^\circ/13\text{Torr}$.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.21 mit $J = 7\text{Hz}$, CH_2 pseudo-t 2.72 mit scheinbarem $J = 7\text{Hz}$, Malon-CH dd 3.37 mit $J = 6.5$ und 8Hz , OCH_2 q 4.13 mit $J = 7\text{Hz}$, olefin. dd 6.05 mit scheinbaren $J = 16$ und 6.5Hz , olefin. d 6.40 mit $J = 16\text{Hz}$, arom. s 7.20ppm.

Der Destillationsrückstand besteht laut NMR-Spektrum aus Dicinnamyl-malonsäurediäthylester.

Alkalische Verseifung ergibt 90% Cinnamyl-malonsäure (6v), Schmp. $124-127^\circ$ (Lit. 254): 131° .

Formylierung von 6v nach Verfahren B liefert 2-Cinnamyl-1-dimethylamino-propenal-(3) (7v). Ausbeute an Rohprodukt 67%. Schmp. $85-90^\circ$.

NMR (CDCl_3): NCH_3 s δ 3.07, CH_2 pseudo-d 3.35 mit $J = \text{ca. } 3\text{Hz}$, olefin. pseudo-s 6.28, 1-H s 6.63, arom. s 7.27, 3-H s 8.94ppm.

Dieses Rohprodukt wird nach Verfahren D ohne Reinigung zum 10v-Hydrogenperchlorat umgesetzt: Ausbeute 34%, Schmp. $210-211^\circ$ (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH 3325, 3290; CH 3050, 3020; starke Banden bei 1620, 1612, 1600, 1575, 1483, 1325, 1290, 1085, 753 und 682cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (438.9) Ber. C 65.68 H 5.28 N 6.38

Gef. C 66.00 H 5.24 N 6.47

Die freie Base 10v gewinnt man aus dem Hydrogenperchlorat durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid.

NMR (CCl_4): CH_2 breit δ 3.13, olefin. dd 6.13 mit scheinbaren $J = 16$ und 5Hz , olefin. d 6.42 mit $J = 16$, arom. m 7.08, 1(3)-H 7.53ppm. NMR (CS_2): CH_2 d δ 3.22ppm, sonst wie in CCl_4 .

Bis[N-(2-cinnamyl-3-phenylimino-1-propenyl)anilinato-N,N']nikkel(II) (3v)

Nach Verfahren E erhält man 46% violette Kristalle. Schmp. 156-158° (Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2920; starke Banden bei 1585, 1465, 1445, 1360, 1295, 760, 732 und 690cm⁻¹.

NMR (CDCl₃ bei +26°): α' +22000, β +3183 (2H), mH +1670 (4), pH (θ) und mH (η) +410 (zus. 3), oH (f) +349 (2H), δ +20 (1), γ -55 (1), oH -660 (ca. 4), pH -907Hz (2).

Reduzierte Verschiebungen δ: α' -360, β -50.1, γ +7.1, δ +6.1, f +1.3, η +0.3, θ +0.3, oH +18.1, mH -20.8, pH +22.3ppm.

UV/VIS (Dioxan): 408nm (log ε 4.44), 251nm (4.67), Schultern bei 507 (3.55) und 293nm (4.27).

C₄₈H₄₂N₄Ni (733.6) Ber. C 78.59 H 5.77 N 7.64

Gef. C 78.34 H 5.90 N 7.71

Mol.-Masse 730 (osmometr. in Benzol).

N-(2-Äthoxy-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10w)

Aus 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan²⁵⁵⁾ (erythro/threo-Gemisch) wird mit Magnesium in Äther/Tetrahydrofuran²⁵⁶⁾ das 1,2-Diäthoxy-äthylen hergestellt. Sdp. 115-124° (Lit. 256): 132.5-134°), cis/trans-Gemisch ca. 1:1.

NMR (CCl₄): CH₃ (trans) t δ 1.15 mit J = 7Hz, CH₃ (cis) t 1.18 mit J = 7Hz, CH₂ (trans) q 3.53 mit J = 7Hz, CH₂ (cis) q 3.68 mit J = 7Hz, olefin. H (trans) s 5.10 und (cis) s 6.16.

Die Umsetzung dieses Äthylens mit Orthoameisensäure-triäthylester und Bortrifluorid als Katalysator bei 40° liefert 1,1,2,3,3-Penta-äthoxy-propan²⁷⁾ (12w, Äthyl statt Methyl).

NMR (CCl₄): CH₃ (2-Äthoxy) t δ 1.13 mit J = 7Hz, CH₃ t 1.17 mit J = 7Hz, 2-H t 3.17 mit J = 5Hz, OCH₂ drei t um 3.63 mit J = 7Hz, 1(3)-H d 4.35 mit J = 5Hz.

Aus 12w bildet sich nach Verfahren D das 10w-Hydrogenperchlorat mit 73% Ausbeute. Schmp. 224° (viermal aus Äthanol), (Lit. 29): 225°).

IR (KBr): NH breit 3260; CH 3050, 2970; starke Banden bei 1621, 1599, 1578, 1482, 1327, 1290, 1242, 1188, 1090 (breit), 1033, 755 und 685cm⁻¹.

$C_{17}H_{19}N_2O]ClO_4$ (366.8) Ber. C 55.67 H 5.22 N 7.64
Gef. C 55.80 H 5.15 N 7.91

Mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid erhält man 10w als gelbes Öl.

NMR ($CDCl_3$ bei Raumtemperatur oder bei -20°): CH_3 t δ 1.35 mit $J = 7\text{Hz}$, CH_2 q 4.23 mit $J = 7\text{Hz}$, arom. m 7.14, 1(3)-H s 7.35.

Bis[N-(2-äthoxy-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3w)

Zur Darstellung des Nickelkomplexes 3w ist das Verfahren E ungeeignet. Deswegen arbeitet man nach Verfahren F (18 Stdn. Rückfluß). Ausbeute 64% violette Nadeln 3w, Schmp. $163-164^\circ$ (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3075, 3055, 3018, 2960, 2920, 2900, 2865; starke Banden bei 1588, 1576, 1459, 1440, 1405, 1343, 1287, 1263, 1209, 1178, 1030, 933, 760 und 689cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 425nm ($\log \epsilon$ 4.54), Schulter bei 561nm (3.50).

NMR: s. Tab. 29 und Abb. 42.

$C_{34}H_{34}N_4O_2Ni$ (589.4) Ber. C 69.29 H 5.81 N 9.51
Gef. C 68.91 H 5.77 N 9.60

Mol.-Masse 570 (osmometr. in Benzol).

1,2-Dimorpholino-äthylen

Aus Dichloressigsäure-methylester wird Dimorpholino-essigsäure-morpholid hergestellt. Schmp. $120-123^\circ$ (Toluol) (Lit. 257): $120-122^\circ$.

Die Reduktion dieses Amids mit Lithium-aluminium-hydrid liefert 75% 1,2-Dimorpholino-äthylen mit Schmp. $104-106^\circ$ (Lit. 258,259): $105-108^\circ$.

1-Dimethylamino-2-morpholino-propenal-(3) (7x)

Bei der Formylierung des 1,2-Dimorpholino-äthylens mit Oxalylchlorid/N,N-Dimethylformamid in Chloroform³²⁾ erhält man 27% 7x mit Sdp. $135-150^\circ/0.01\text{Torr}$ und Schmp. $115-118^\circ$ (Lit. 32): keine Angaben).

NMR ($CDCl_3$): OCH_2 m δ 3.10, NCH_3 s 3.28, NCH_2 m 3.67, 1-H s 6.41, 3-H s 8.84.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-39.5	-19.5	Temperatur [°C] +27	+28 [a]	+80.5	+120.5
α'	2	440	ν δ	+26900 -346	+24800 -346	+21200 -348		+17900 -346	+16500 -352
β	2	254	ν δ	-603 +11.2	-515 +10.9	-370 +10.5	-378 +10.6	-255 +10.0	-190 +9.8
δ	3	81	ν δ	-266 +4.5	-232 +4.4	-177 +4.3	-180 +4.4	-132 +4.2	-110 +4.2
mH	4	428 (± 8)	ν δ	+2066 -21.4	+1922 -21.2	+1698 -21.3	+1700 -21.3	+1497 -21.1	+1385 -21.1
pH	2	428 (± 8)	ν δ	-1307 +22.7	-1175 +22.8	-955 +23.2	-958 +23.3	-757 +23.5	-644 +23.6
oH	4	428 (± 8)	ν δ	-975 +18.3	-865 +18.3	-720 +19.3	-714 +19.2	-560 +19.5	-457 +19.5

Tabelle 29. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $3w$ in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.

[a] in CDCl_3

N-(2-Morpholino-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10x)

Nach Verfahren D werden 60% 10x-Hydrogenperchlorat gewonnen.

Schmp. 209-210° (nach Auswaschen mit absol. Äther).

IR (KBr): NH breit 3230; CH 3045, 3010, 2975, 2945, 2910, 2855; starke Banden bei 1609, 1598, 1560 (breit), 1483, 1319, 1305, 1293, 1268, 1234, 1178, 1090 (breit), 975, 874, 845, 767 und 688cm⁻¹.

$C_{19}H_{22}N_3OClO_4$ (407.9) Ber. C 55.96 H 5.44 N 10.30
Gef. C 55.78 H 5.52 N 10.37

Die freie Base 10x ist ölig.

NMR (CDCl₃): NCH₂ sehr breit δ ca. 2.97, OCH₂ m 3.78, arom. m 7.14, 1(3)-H s 7.66.

Bis[N-(2-morpholino-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3x)

Aus dem 10x-Hydrogenperchlorat erhält man nach Verfahren E den Nickelkomplex 3x mit 72% Ausbeute. Schmp. 213-214° (Essigester).

IR (KBr): CH 3057, 3020, 2960, 2938, 2882, 2850, 2800; starke Banden bei 1580, 1459, 1442, 1407, 1354, 1310, 1292, 1278, 1259, 1211, 1113, 947, 922, 760 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 412nm (log ε 4.49), Schulter bei 535nm (3.56).

NMR: s. Tab. 30 und Abb. 40.

$C_{38}H_{40}N_6O_2Ni$ (671.5) Ber. C 67.97 H 6.00 N 12.52
Gef. C 67.77 H 6.08 N 12.45
Mol.-Masse 640 (osmometr. in Benzol).

1-Dimethylamino-2-piperidino-propenal-(3) (7y)

Die Synthese verläuft analog zu der von 7x.

Dipiperidino-essigsäure-piperidid: Schmp. 88.5-90° aus absol.

Acetonitril (Lit. 258,259): 87-89°).

NMR (CCl₄): 9CH₂ δ 1.53, 4NCH₂ 2.55, 2NCH₂ breit 3.62, tert.-CH s 3.62.

1,2-Dipiperidino-äthylen: Schmp. 28-30° (Lit. 258,259): 30°).

NMR (CDCl₃): 6CH₂ δ 1.53, 4NCH₂ 2.60, olefin. s 5.30.

Da das Produkt wasserlöslich ist, erreicht man 68% Ausbeute nur dann, wenn bei der Aufarbeitung nicht neutral gewaschen wird.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-55	-50	Temperatur [°C] -47.5 -39	-32[a]	-26
α'		460	ν δ	+29100 -350	+26060 -320			+25320 -340
β	2	178 (± 10)	ν δ	-535 +8.7	-526 +8.8			
β	2	178 (± 10)	ν δ	-405 +7.1	-420 +7.5	-445 +7.9	-408 +7.9	-388 +7.8
δ	2	227 (± 3)	ν δ	-85 +3.8	-55 +3.5			
δ	2	227 (± 3)	ν δ	+230 0	+195 +0.4	[b]	+100[b] +1.8	+112 +1.6
mH	4	428 (± 5)	ν δ	+2110 -20.5	+2087 -20.7	+2051 -20.5	+1955 -20.6	+1929 -20.7
pH	2	428 (± 5)	ν δ	-1325 +21.4	-1290 +21.4	-1268 +21.4	-1230 +21.7	-1152 +21.8
oH	4	428 (± 5)	ν δ	-970 +17.1	-950 +17.2	-936 +17.2	-938 +18.4	-880 +18.1

Tabelle 30. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $3x$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] in CS_2

[b] starke Verbreiterung

Signal	ν [Hz]		$+27[a]$	Temperatur [°C]		$+89.5$	$+124$
	ν	δ [ppm]		$+28$	$+79$		
α'	ν			$+21230$	$+18350$		
	δ			-350	-352		
γ	ν		-270	-274	-188	-180	-130
	δ		$+7.5$	$+7.6$	$+7.2$	$+7.3$	$+6.8$
δ	ν		$+134$	$+136$	$+152$	$+152$	$+160$
	δ		$+1.6$	$+1.5$	$+1.5$	$+1.5$	$+1.5$
mH	ν		$+1642$	$+1642$	$+1458$	$+1448$	$+1338$
	δ		-20.4	-20.4	-20.2	-20.7	-20.2
pH	ν		-907	-907	-733	-689	
	δ		$+22.4$	$+22.5$	$+22.8$	$+22.6$	
oH	ν		-694	-655	-530	-495	
	δ		$+18.8$	$+18.2$	$+18.8$	$+18.7$	

Tabelle 30. (Fortsetzung).

[a] in CS₂

7y: Die Formylierung ³²⁾ liefert 30% 7y mit Sdp. 113-125°/0.01 Torr (Lit. 32): 126°/0.03Torr).

Als Nachlauf der Destillation wird 1,2-Dipiperidino-propenal-(3) mit 10% Ausbeute gewonnen. Sdp. 130-133°/0.01Torr. Es läßt sich unabhängig aus 7y durch zweistdg. Erhitzen mit Piperidin auf 100° bereiten. Schmp. 73-74° nach zweimaliger Sublimation bei 100°/0.01Torr.

IR (KBr): CH 3000, 2925 (stark), 2850, 2818, 2725; starke Banden bei 1575 (sehr breit), 1458, 1419, 1294, 1280, 1255, 1193, 1109, 1052, 1025, 1001, 958, 903, 853, 790 und 778cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): CH₂ pseudo-d δ ca. 1.57, NCH₂ breit 3.03 und 3.80, 1-H s 6.35, 3-H s 8.80.

C₁₃H₂₂N₂O (222.3) Ber. C 70.23 H 9.97 N 12.60

Gef. C 70.23 H 10.00 N 12.52

Bei genau gleicher Arbeitsweise erhält Reichardt diese Verbindung nicht, gibt aber für 7y Schmp. 76-77° an. ³²⁾

N-(2-Piperidino-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10y)

Aus 7y erhält man nach Verfahren D das 10y-Hydrogenperchlorat mit 64% Ausbeute. Schmp. 190-191° (Äthanol).

IR (KBr): NH 3320 und 3275; CH 3050, 2940, 2920, 2855; starke Banden bei 1610, 1600, 1560 (breit), 1500, 1482, 1312, 1285, 1277, 1250, 1175, 1090 (breit), 756 und 689cm⁻¹.

C₂₀H₂₄N₃ClO₄ (405.9) Ber. C 59.19 H 5.96 N 10.35

Gef. C 59.25 H 6.06 N 10.13

Die freie Base 10y ist ein Öl.

NMR (CDCl₃): 3CH₂ pseudo-s δ 1.60, NCH₂ sehr breit 2.90, arom. m 7.14, 1(3)-H s 7.62, NH nicht zu finden.

Bis[N-(2-piperidino-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']nikkel(II) (3y)

Nach Verfahren E gewinnt man aus dem 10y-Hydrogenperchlorat 81% Nickelkomplex 3y. Schmp. 212-214° (Essigester).

IR (KBr): CH 3079, 3058, 3022, 2935 sehr stark, 2850, 2780, 2725; starke Banden bei 1593, 1578, 1459, 1440, 1404, 1376, 1354, 1310, 1289, 1277, 1209, 1191, 759 und 690cm⁻¹.

Signal	rel. Int. in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-60.5 [a]	-50	Temperatur [°C] -43 [a] -32 [a]	-26	+27 [a]	+28	+78.5
α'		457		+28500 -350		+26000 -348	+21470 -353	+17000 -325	
γ	2	174 (± 4)	-570 +8.8						
γ	2	174 (± 4)	-386 +6.7	-400 [b] +7.2	-408 +7.5	-326 +6.9	-245 +7.0	-172 +6.8	
δ	2	96	-200 +3.5	-130 +2.8	-85 +2.3				
δ	2	96	+130 -0.4	+90 +0.1	+70 +0.3				
ϵ	2	96	-150 +2.9	-135 +2.9	-135 +3.0	-23 +1.6	+8 +1.5	+4 +1.5	+19 +1.5
mH	4	428 (± 8)	+2160 -20.6	+2083 -20.6	+1952 -20.9	+1934 -20.8	+1650 -20.5	+1666 -20.8	+1478 -20.6
pH	2	428 (± 8)	-1412 +21.9	-1314 +21.7	-1282 +22.0	-1173 +22.1	-915 +22.4	-901 +22.3	-730 +22.8
OH	4	428 (± 8)	-1095 +18.1	-987 +17.7	-995 +18.3	-874 +18.0	-690 +18.8	-642 +18.0	-536 +18.9

Tabelle 31. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\beta\gamma$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] in CS_2 [b] starke Verbreiterung

UV/VIS (Dioxan): 417nm (log ϵ 4.48), Schulter bei 546nm (3.52).

NMR: s. Tab. 31 und Abb. 41.

$C_{40}H_{44}N_6Ni$ (667.5) Ber. C 71.97 H 6.64 N 12.59

Gef. C 72.02 H 6.74 N 12.35

Mol.-Masse 630 (osmometr. in Benzol).

N-(3-Phenylimino-2-phenylmercapto-1-propenyl)-anilin (10z)

1,2-Bis(phenylmercapto)-3,3-diäthoxy-propen wird entsprechend der Literaturvorschrift ³⁰⁾ ebenfalls nicht rein erhalten.

Trotzdem gelingt die Umsetzung nach Verfahren D zum 10z-Hydrogenperchlorat mit 63% Ausbeute; hellgelbe Nadeln mit Schmp. 233-234° (Äthanol).

IR (KBr): NH 3398 und 3260 (breit); CH 3050; starke Banden bei 1644, 1610, 1599, 1570 (breit), 1497, 1471, 1324, 1294, 1254, 1180, 1080 (breit), 990, 765, 753, 699 und 684cm⁻¹.

$C_{21}H_{19}N_2S]ClO_4$ (430.9) Ber. C 58.54 H 4.44 N 6.50

Gef. C 58.40 H 4.45 N 6.69

Die freie Base 10z wird als Öl erhalten.

NMR (CS₂): Arom. m δ 7.06, 1(3)-H s 7.89.

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenylmercapto-1-propenyl)-anilinato-N,N']
nickel(II) (3z)

Aus dem 10z-Hydrogenperchlorat erhält man nach Verfahren E 64% kurze, violette Stäbchen mit Schmp. 200-201° (dreimal aus Essig-ester).

IR (KBr): CH 3058, 3021, 2999, 2920, 2845; starke Banden bei 1560, 1440, 1356, 1308, 1207, 759, 740 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 391nm (log ϵ 4.41), 485nm (3.65).

NMR: s. Tab. 32 und Abb. 43.

$C_{42}H_{34}N_4S_2Ni$ (717.6) Ber. C 70.30 H 4.77 N 7.81 S 8.94

Gef. C 70.56 H 4.73 N 8.00 S 8.76

Mol.-Masse 732 (osmometr. in Benzol).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]					
				-55	-40.5	-27	-14	+6	+13
δ	2	424 (± 8)	ν	-135	-88	-56	-38	+10	+15
			δ	+6.8	+6.7	+6.6	+6.7	+6.5	+6.5
ϵ	2	424 (± 8)	ν	+486	+482	+482	+480	+476	+486
			δ	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-1.0
ζ	1	424 (± 8)	ν						
			δ						
mH	4	424 (± 8)	ν	+2084	+1970	+1888	+1834	+1702	
			δ	-20.2	-20.1	-20.1	-20.4	-19.9	
pH	2	424 (± 8)	ν	-1182	-1080	-1017	-975	-857	-848
			δ	+19.6	+19.6	+19.8	+20.3	+20.0	+20.3
oH	4	424 (± 8)	ν	-750	-688	-646	-608	-546	-528
			δ	+14.3	+14.5	+14.7	+15.0	+15.1	+15.2

Tabelle 32. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3z}$ in Cl₂CD₂-CDCl₂.

Signal	ν [Hz] [ppm]	Temperatur [°C]			
		+24	+25 [a]	+61	+90
δ	ν	+47	+49	+94	+126
	δ	+6.3	+6.2	+6.2	+6.0
ϵ	ν	+481	+464 [b]	+463 [b]	+460
	δ	-0.9	-0.7	-0.7	-0.7
ζ	ν		+354 [c]		
	δ		+1.2		
mH	ν	+1624	+1611	+1492	+1404
	δ	-19.9	-19.7	-19.9	-19.9
pH	ν	-776	-792	-664	-572
	δ	+19.9	+20.2	+20.3	+20.2
oH	ν	-490	-502	-402	-338
	δ	+15.2	+15.4	+15.4	+15.5
				+114	+135
				+146	+164
				+6.0	+5.9
				+454	+452
				-0.6	-0.6
				+1339	+1278
				-19.8	-19.4
				-514	-466
				+20.3	+20.3
				-295	-256
				+15.6	+15.5

Tabelle 32. (Fortsetzung).

- [a] in CS_2
 [b] Dublett J ca. 7Hz
 [c] Triplet J ca. 7.5Hz

15.4 Derivate des unsubstituierten Phenyl-malondialdehyds (9aa)

N-(2-Phenyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10aa) ist die Muttersubstanz der Komplexe 3aa-ii. Die Schmelzpunkte des "Monoanils" (N-(3-Oxo-2-phenyl-1-propenyl)-anilin) und des "Dianils" 10aa unterscheiden sich nur sehr wenig. In der Literatur ¹⁵⁾ und in Beilsteins Handbuch kommt anscheinend eine Verwechslung der Schmelzpunkte vor.

Die Darstellung gemischter Dianile aus dem Monoanil und einem anderen primären Amin gelingt nicht. Mit Mesidin oder mit 2,6-Dimethylanilin reagiert 9aa nicht zu Dianilen. Das Dianil aus 2-Methylanilin und 9aa läßt sich weder nach Verfahren E noch nach Verfahren F in den Nickelkomplex überführen.

Phenyl-malondialdehyd (9aa)

Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (8aa) wird nach Verfahren B formyliert (drei Stdn. bei 80°). Farblose Nadeln, Ausbeute 59%. Schmp. 91-93° aus Wasser (Lit. 15a): 95°).

NMR (CCl₄/CDCl₃): Arom. s δ 7.30, 1(3)-H s 8.58, OH sehr breit 13.4.

N-(2-Phenyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin (10aa)

Aus der Lösung von 1.48g (10mMol) 9aa in 15ccm absol. Methanol und 2.0ccm (22mMol) Anilin kristallisieren über Nacht 2.06g (69%) gelbes 10aa, Schmp. 125-127° (Lit. 214): 130°; Lit. 15b): 137-139°; Lit. 260): 130°).

NMR (CDCl₃): Arom. m δ 7.24, 1(3)-H s 8.02, NH 12.9.

Aus dem Acetal 8aa ist 10aa mit schlechterer Ausbeute nach Verfahren C ebenfalls zugänglich.

Bis[N-(2-phenyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N'] nickel(II) (3aa)

Nach Verfahren E entsteht aus 10aa der Nickelkomplex 3aa mit 47% Ausbeute. Schmp. 276-278° (Essigester oder Äthanol).

IR (KBr): CH 3055, 3021, 2935, 2860; starke Banden bei 1580, 1467, 1449, 1440, 1369, 1317, 1300, 1211, 1203, 778, 757, 700 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (CHCl_3): 412nm (log ϵ 4.47), Schulter bei 502nm (3.72).

NMR: s. Tab. 33 und Abb. 17.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (653.5) Ber. C 77.20 H 5.25 N 8.57
Gef. C 77.30 H 5.25 N 8.40

Bis[N-(2-phenyl-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']kobalt(II)

Darstellung wie bei 3aa beschrieben, jedoch mit Kobaltacetat. Ausbeute 23%, Schmp. 256-258° (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2935; starke Banden bei 1574, 1465, 1449, 1438, 1367, 1310 (breit), 1210, 1204, 775, 753, 699 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (CHCl_3): 412nm (log ϵ 4.44), Schulter bei 516nm (3.69).

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Co}$ (653.7) Ber. C 77.17 H 5.24 N 8.57
Gef. C 76.80 H 5.32 N 8.51

Mol.-Masse 715 (osmometr. in Benzol).

N-[3-(4-Chlorphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-chloranilin (10bb)

Bei der Umsetzung des rohen Formylierungsprodukts (Verfahren B) von 8aa mit 4-Chloranilin-hydrochlorid (Verfahren C) fällt das 10bb-Hydrochlorid mit 68% Ausbeute an. Die freie Base 10bb kristallisiert aus Äthanol. Schmp. 167-168°.

IR (KBr): CH 3040, 3025; starke Banden bei 1638, 1591, 1540, 1490, 1480, 1285, 1204, 1091, 822, 810, 753 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): 409nm (log ϵ 4.41); (Methanol): 401nm (4.38).

NMR (CS_2): C_6H_4 AA'BB' zentriert um δ 7.08, C_6H_5 s 7.21, 1(3)-H s 7.87, NH s 12.80.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (367.3) Ber. C 68.67 H 4.39 N 7.63
Gef. C 68.58 H 4.43 N 7.91

Bis{N-[3-(4-chlorphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-chloranilinato-N,N'}nickel(II) (3bb)

Nach Verfahren E wird der Nickelkomplex 3bb mit 51% Ausbeute erhalten. Schmp. 263-265° (zweimal aus Essigsäure-butylester).

IR (KBr): CH 3019; starke Banden bei 1592, 1586, 1462, 1438, 1368, 1308, 1290, 1207, 1087, 1009, 820, 751 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 419nm (log ϵ 4.48), Schulter bei 518nm (3.65).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-50	-45	-32	-9.5	+26	+58
2-H	2	434 (± 5)	ν δ	-1082 +18.9	-1058 +19.1	-953 +18.7	-815 +18.4	-636 +18.0	-517 +17.7
3-H	2	434 (± 5)	ν δ	+641 -2.6	+641 -2.6	+635 -2.7	+626 -2.8	+597 -2.8	+591 -2.9
4-H	1	434 (± 5)	ν δ	-800 +15.4	-764 +15.3	-680 +15.0	-580 +14.9	-435 +14.5	-335 +14.2
mH	4	434 (± 5)	ν δ	+2050 -20.2	+2026 -20.4	+1932 -20.2	+1815 -20.4	+1631 -20.0	+1511 -20.0
pH	2	434 (± 5)	ν δ	-1200 +20.4	-1181 +20.6	-1095 +20.6	-1000 +21.2	-825 +21.1	-729 +21.6
oH	4	434 (± 5)	ν δ	-857 +16.1	-815 +15.9	-780 +16.4	-691 +16.6	-587 +17.1	-480 +16.9

Tabelle 33. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3aa in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]				
		+69	+80	+99	+111.5	+117.5
2-H	ν	-492	-446	-390	-362	-344
	δ	+17.7	+17.4	+17.2	+17.2	+17.0
3-H	ν	+577	+585	+577	+565	+568
	δ	-2.8	-2.9	-2.9	-2.8	-2.9
4-H	ν	-313	-276 [a]	-230 [a]	-202	-190 [a]
	δ	+14.3	+14.0	+13.8	+13.7	+13.6
mH	ν	+1473	+1444	+1389	+1360	+1339
	δ	-19.9	-20.0	-19.9	-20.0	-19.8
pH	ν	-696	-650	-596	-566	-549
	δ	+21.6	+21.4	+21.4	+21.5	+21.5
OH	ν		-430	-390	-375	-338
	δ		+17.1	+17.1	+17.4	+17.4
μ [b]					3.11	3.10

I 223 I

Tabelle 33. (Fortsetzung)

[a] Triplet
[b] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

NMR (CDCl₃ bei 26°): mH +1696, 3-H +604, 4-H t -408 mit J = 6.5Hz, 2-H -638, oH -661Hz.

Reduzierte Verschiebungen δ : oH +18.2, 2-H +18.1, 4-H +14.0, 3-H -2.85, mH -21.2ppm.

C₄₂H₃₀Cl₄N₄Ni (791.3) Ber. C 63.76 H 3.82 N 7.08

Gef. C 63.61 H 3.97 N 6.99

Mol.-Masse 824 (osmometr. in Benzol)

N-[3-(4-Methylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-methylanilin
(10cc)

Die Umsetzung des rohen Formylierungsprodukts von 8aa mit 4-Methylanilin-hydrochlorid liefert 43% rohes 10cc-Hydrochlorid.

Die freie Base 10cc schmilzt bei 148-149° (Äthanol).

IR (KBr): CH 3050, 3015, 2907, 2850; starke Banden bei 1637, 1608, 1590, 1540, 1498, 1290, 1210, 1203, 1035, 1020, 825, 803, 759 und 701cm⁻¹.

UV/VIS (Chloroform): 408nm (log ϵ 4.39); (Methanol): 396nm (4.40).

NMR (CS₂): CH₃ s δ 2.28, arom. m 7.08, 1(3)-H s 7.86.

C₂₃H₂₂N₂ (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58

Gef. C 84.71 H 6.67 N 8.59

Bis[N-[3-(4-methylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-methylanilinato-N,N']nickel(II) (3cc)

Nach Verfahren E fallen 53% 3cc an. Schmp. 296-297° (Essigsäure-butylester).

IR (KBr): CH 3040, 3017, 2938, 2915, 2858; starke Banden bei 1578, 1465, 1440, 1369, 1310, 1299, 1210, 1202, 1107, 1012, 941, 819, 813, 808, 752, 700, 692 und 657cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 413nm (log ϵ 4.48), Schulter bei 511nm (3.73).

NMR (CDCl₃ bei 26°): pCH₃ +1750, mH +1640, 3-H +611, 4-H t -441 mit J = 7Hz, oH -612, 2-H -646Hz.

Reduzierte Verschiebungen δ : 2-H +17.9, oH +17.3, 4-H +14.5, 3-H -3.1, mH -20.3, pCH₃ -27.0ppm.

C₄₆H₄₂N₄Ni (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90

Gef. C 77.98 H 6.07 N 8.10

Mol.-Masse 736 (osmometr. in Benzol).

N-[3-(3-Methylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-3-methylanilin
(10dd)

9aa und 3-Methylanilin werden nach Verfahren D umgesetzt. Man erhält 38% 10dd-Hydrogenperchlorat mit Schmp. 156-159° (roh). Mit Natronlauge und Methylenchlorid bereitet man die freie Base 10dd, Schmp. 128-129° (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3430; CH 3040, 3020, 2900, 2845; starke Banden bei 1638, 1602, 1582, 1542, 1489, 1290, 1163, 775, 768, 752 und 698cm⁻¹.

UV/VIS (Chloroform): 406nm (log ε 4.38), 293nm (4.28);
(Methanol): 395nm (log ε 4.37), 287nm (4.26), 245nm (4.22).

NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.33, arom. m 6.73-7.27, arom. m 7.27, 1(3)-H s 7.96.

C₂₃H₂₂N₂ (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58

Gef. C 84.40 H 6.73 N 8.60

Bis{N-[3-(3-methylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-3-methylanilinato-N,N'}nickel(II) (3dd)

Der Nickelkomplex 3dd wird nach Verfahren E mit 76% Ausbeute hergestellt. Schmp. 181-183° (dreimal aus Essigester/Methanol).

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2940, 2910, 2850; starke Banden bei 1580, 1460, 1440, 1365, 1305, 1243, 1155, 783, 765, 701, 695 und 665cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 300nm (log ε 4.64), 411nm (4.47).

NMR: s. Tab. 34 und Abb. 37.

C₄₆H₄₂N₄Ni (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90

Gef. C 77.73 H 6.05 N 8.13

Mol.-Masse 707 (osmometr. in Benzol).

N-[3-(3,5-Dimethylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-3,5-dimethylanilin (10ee)

Zu 444mg (3.0mMol) 9aa in 2ccm absol. Äthanol gibt man 0.74ccm (6.1mMol) 3,5-Dimethylanilin und erhitzt die tiefrote Lösung 15 Min. am Dampfbad. Über Nacht kristallisiert der Ansatz völlig durch. Ausbeute an 10ee 71%, gelbe Nadeln mit Schmp. 140-141° (Methanol).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-61	-61 [a]	Temperatur [°C] -60 [a]	-39 [a]	-19
2-H	2	436 (± 3)	ν δ	-1161 +18.9	-1153 +18.8	-1148 +18.9	-989 +18.7	-850 +18.3
3-H	2	436 (± 3)	ν δ	+635 -2.4	+642 -2.4		+628 -2.5	+619 -2.6
4-H	1	436 (± 3)	ν δ	-835 +15.1	-843 +15.2	-836 +15.2	-709 +15.0	-600 +14.7
m-CH ₃	6	139 (± 1)	ν δ	-319 +5.4	-326 +5.5	-325 +5.5	-288 +5.6	-263 +5.7
mH	4	423 (± 10)	ν δ	+2044 -19.3	+2065 -19.5		+1905 -19.4	+1793 -19.5
pH	2	423 (± 10)	ν δ	-1266 +20.0	-1270 +20.1	-1267 +20.1	-1129 +20.3	-1008 +20.3
oH	2	423 (± 10)	ν δ	-772 +14.2	-856 +15.2	-824 +14.9	-687 +14.5	-646 +15.2
oH	2	423 (± 10)	ν δ	-1196 +19.2	-1062 +17.6	-1061 +17.7	-939 +17.8	-818 +17.6

Tabelle 34. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3dd in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.
[a] in CDCl_3

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	-19 [a]	-10	-10 [a]	Temperatur [°C] +26 [a]		+27	+80	+120
α'	ν				+22780				
	δ				-373				
2-H	ν	-854	-787	-790	-634	-634	-634	-444	-337
	δ	+18.3	+18.0	+18.0	+17.9	+17.9	+17.9	+17.4	+17.0
3-H	ν	+623	+611	+617	+600	+599	+599	+575	+559
	δ	-2.7	-2.6	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7
4-H	ν	-604	-552	-555	-426	-426 [b]	-426 [b]	-272 [b]	-183 [b]
	δ	+14.8	+14.5	+14.6	+14.4	+14.5	+14.5	+14.0	+13.6
m-CH ₃	ν	-269	-250	-257	-222	-216	-216	-171	-141
	δ	+5.8	+5.7	+5.8	+6.0	+6.0	+6.0	+6.1	+6.2
mH	ν	+1816	+1732	+1758	+1616	+1603	+1603	+1432	+1326
	δ	-19.8	-19.3	-19.6	-20.0	-19.8	-19.8	-19.9	-19.9
pH	ν	-1026	-954	-965	-830	-823	-823	-640	-533
	δ	+20.6	+20.3	+20.4	+21.0	+20.9	+20.9	+21.0	+21.0
oH	ν	-717	-628	-694	-745	-694	-588	-440	-331
	δ	+16.2	+15.5	+16.4					
oH	ν	-796	-737	-745	-612	-588	-588	-440	-331
	δ	+17.3	+17.1	+17.2	+17.3	+17.0	+17.0	+17.0	+16.6

Tabelle 34. (Fortsetzung)

[a] in CDCl₃

[b] Triplet mit J = 7Hz

IR (KBr): CH 3020, 2910, 2870; starke Banden bei 1639, 1596, 1545, 1475, 1303, 1287, 1163, 1150, 1090, 923, 905, 888, 847, 839, 760 und 703cm^{-1} .

NMR (CCl_4): CH_3 δ 2.28, arom. (Anilino) δ 6.66, C_6H_5 pseudo-s 7.25, 1(3)-H δ 7.91, NH sehr breit ca. 12.2.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (354.5) Ber. C 84.71 H 7.39 N 7.90

Gef. C 84.79 H 7.36 N 7.55

Bis[N-[3-(3,5-dimethylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-3,5-dimethylanilinato-N,N']nickel(II) (3ee)

Nach Verfahren E isoliert man aus 10ee den rotbraunen Nickelkomplex 3ee mit 94% Reinausbeute. Schmp. $201-202^\circ$ Zersetzung. Zur Analyse wird viermal mit absol. Äthanol ausgekocht. Die nun blau-violetten Kristalle sind in Schmp., IR- und Elektronenspektrum identisch mit der rotbraunen Form.

IR (KBr): CH 3020, 2930, 2870; starke Banden bei 1596, 1591, 1463, 1442, 1365, 1308, 1155, 848, 842, 838, 833, 768, 762, 731 und 699cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 408nm ($\log \epsilon$ 4.41), Schulter bei 498nm (3.80).

NMR: s. Tab. 35 und Abb. 18.

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (765.7) Ber. C 78.43 H 6.58 N 7.32

Gef. C 78.52 H 6.59 N 7.41

N-[3-(4-Äthylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-äthylanilin (10ff)

Aus 9aa und 4-Äthylanilin-hydrochlorid (Verfahren C) erhält man nach alkalischer Aufarbeitung 91% 10ff. Schmp. $68-69^\circ$ (dreimal aus Methanol).

IR (KBr): CH 3045, 3019, 2960, 2922, 2863; starke Banden bei 1639, 1610, 1591, 1542, 1513, 1500, 1289, 1210, 834, 819, 760 und 700cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): 409nm ($\log \epsilon$ 4.43); (Methanol): 399nm (4.41).

NMR (CS_2): CH_3 δ 1.18 mit J = 7.5Hz, CH_2 δ 2.57 mit J = 7.5Hz, C_6H_4 AA'BB' 6.96, C_6H_5 δ 7.16, 1(3)-H δ 7.78.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (354.5) Ber. C 84.71 H 7.39 N 7.90

Gef. C 84.65 H 7.33 N 8.08

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] ♣ [ppm]	-55	-36	-20	Temperatur [°C] +27	+44.5	+69	+111.5	+130
2-H	2	435	ν	-1123	-980	-877	-614	-552	-470	-357	-317
			♣	+19.0	+18.7	+18.6	+17.6	+17.5	+17.3	+17.0	+16.9
3-H	2	435	ν	+633	+624	+615	+602	+588	+580	+555	+548
			♣	-2.4	-2.5	-2.6	-2.8	-2.7	-2.8	-2.6	-2.6
4-H	1	435	ν	-792	-690	-620	-405[a]	-357	-293	-198	-165
			♣	+14.9	+14.9	+14.9	+14.1	+14.1	+13.9	+13.6	+13.5
m-CH ₃	6	137	ν	-379	-318	-298	-222	-202	-179	-155	-133
			♣	+6.3	+6.0	+6.2	+6.0	+6.0	+6.0	+6.3	+6.1
pH	2	400	ν	-1283	-1153	-1068	-810	-750	-668	-562	-515
			♣	+20.5	+20.6	+20.7	+20.3	+20.4	+20.4	+20.7	+20.6
oH	4	400	ν		-850	-785	-566	-522	-445	-372	
			♣		+16.6	+16.7	+16.2	+16.5	+16.2	+16.6	
μ [b]							3.26	3.28	3.25	3.18	3.18

Tabelle 35. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen ♣ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3ee in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] Triplet mit $J = 6\text{Hz}$

[b] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

Bis{N-[3-(4-äthylphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-äthylanilinato-N,N'}nickel(II) (3ff)

Der Nickelkomplex 3ff fällt nach Verfahren E mit 66% Ausbeute an. Schmp. 192-193° (Essigester/Methanol).

IR (KBr): CH 3070, 3045, 3018, 2960, 2920, 2860; starke Absorptionen bei 1580, 1465, 1440, 1363, 1308, 1209, 828, 760 und 699cm⁻¹.

UV/VIS (Chloroform): 415nm (log ε 4.50), Schulter 520nm (3.73).

NMR: s. Tab. 36 und Abb. 19.

C₅₀H₅₀N₄Ni (765.7) Ber. C 78.43 H 6.58 N 7.32

Gef. C 78.55 H 6.74 N 7.40

Mol.-Masse 755 (osmometr. in Aceton).

Propylbenzol wird aus Propiophenon durch Reduktion nach Huang-Minlon²⁶¹⁾ mit 76% oder nach Clemmensen (drei Stdn. Rückfluß) mit 57% Ausbeute bereitet. Sdp. 158-160° (Lit. 261): 160-163°. NMR (CCl₄): CH₃ t 0.93 mit J = 7Hz, CH₂ sext. 1.63 mit J = 7Hz, CH₂ t 2.58 mit J = 7Hz, arom. s 7.14.

4-Nitro-propylbenzol stellt man durch Nitrierung von Propylbenzol her²⁶²⁾ und trennt an der Drehbandkolonne auf. Neben 37% 2-Nitro-propylbenzol erhält man 30% reines 4-Isomer mit Sdp. 114-117°/12Torr.

NMR (CCl₄): CH₃ t 0.95 mit J = 7Hz, CH₂ sext. 1.65 mit J = 7Hz, CH₂ t 2.68 mit J = 7Hz, C₆H₄ AA'BB' 7.26 und 8.05.

4-Propylanilin stellt man besser als nach der vom 4-Amino-propionphenon ausgehenden, umständlichen Literaturvorschrift²⁶³⁾ durch Reduktion des 4-Nitro-propylbenzols mit Hydrazin-hydrat und Raney-Nickel dar. Nach Reinigung über die Säurephase beträgt die Ausbeute 80%. Sdp. 107-110°/12Torr (Lit. 263): 108-109°/10Torr). NMR (CCl₄): CH₃ t 0.90 mit J = 7Hz, CH₂ sext. 1.58 mit J = 7Hz, CH₂ t 2.45 mit J = 7Hz, NH₂ s 3.30, C₆H₄ AA'BB' 6.41 und 6.83.

N-[2-Phenyl-3-(4-propylphenylimino)-1-propenyl]-4-propylanilin (10gg)

Nach Verfahren D werden aus 9aa und 4-Propylanilin 21% des orangegelben 10gg-Hydrogenperchlorats erhalten. Schmp. 173-174° Zersetzung. (1-Propanol).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-48	-18	Temperatur [°C] +26.5 +27 [a] +82	+120.5
α'		472	ν δ	+27800 -344	+25700 -360	+21300 -350	+18930 -367
2-H	2	430	ν δ	-1109 +19.3	-898 +18.9	-664 +18.4	-460 +17.7
3-H	2	430	ν δ	+629 -2.5	+618 -2.5	+596 -2.8	+577 -2.9
4-H	1	430	ν δ	-822 +15.8	-659 +15.5	-465 +15.0	-295 +14.4
β	4	154	ν δ	+1754 -20.2	+1606 -20.7	+1411 -21.1	+1237 [c] -21.5
γ	6	71	ν δ	+239 -2.1	+209 [d] -2.0	+175 -1.7	+154 [d] -1.7
mH	4	418 (± 3)	ν δ	+2050 -20.6	+1851 -20.4	+1623 -20.2	+1430 -20.1
oH	4	418 (± 3)	ν δ			-630 +17.5	-450 +17.3
							-389 +17.8

Tabelle 36. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3ff}$ in Cl₂CD-CDCl₂.
[a] in CS₂ [b] Triplet mit J = 6 Hz
[c] Quartett mit J = 7 Hz [d] Triplet mit J = 7 Hz

IR (KBr): NH 3440, 3330, 3260, 3200; CH 3040, 2960, 2930, 2850; starke Banden bei 1612, 1604, 1565, 1515, 1320 (breit), 1190, 1085 (breit) und 701cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (483.0) Ber. C 67.14 H 6.47 N 5.80
Gef. C 67.30 H 6.49 N 5.73

Aus dem Hydrogenperchlorat fällt die freie Base 10gg mit 95% Ausbeute als fast reines Öl an.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 0.92 mit J = 7Hz, CH_2 sext. 1.60 mit J = 7Hz, CH_2 t 2.51 mit J = 7Hz, C_6H_4 (Anilino) pseudo-s 6.96, C_6H_5 s 7.20, 1(3)-H s 7.90, NH s 12.5.

Bis{N-[2-phenyl-3-(4-propylphenylimino)-1-propenyl]-4-propyl-anilinato-N,N'}nickel(II) (3gg)

Der Nickelkomplex 3gg (dunkelviolette Nadeln) wird nach Verfahren E (sechs Stdn. Rückfluß) aus dem 10gg-Hydrogenperchlorat mit 61% Ausbeute bereitet. Schmp. $89-91^\circ$ (Methanol/Essigester 2:1).

IR (KBr): CH 3018, 2959, 2922, 2860; starke Absorptionen bei 1580, 1465, 1440, 1367, 1309, 1207, 759 und 697cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 415nm (log ϵ 4.51), Schulter 519nm (3.75).

NMR: s. Tab. 37 und Abb. 20

$\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Ni}$ (821.8) Ber. C 78.93 H 7.11 N 6.82
Gef. C 78.65 H 7.00 N 7.11
Mol.-Masse 825 (osmometr. in Aceton).

N-[3-(4-Äthoxyphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-äthoxyanilin (10hh)

Nach Umsetzung von 9aa mit 4-Äthoxyanilin-hydrochlorid (Verfahren C) wird alkalisch aufgearbeitet: 95% 10hh, Schmp. $112-113^\circ$ (dreimal aus Äthanol).

IR (KBr): NH breit 3440; CH 3050, 3028, 2978, 2920, 2863; starke Banden bei 1635, 1601, 1593, 1545, 1511, 1500, 1472, 1389, 1290, 1235, 1202, 1112, 1048, 1017, 920, 833, 817, 757 und 702cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): 415nm (log ϵ 4.38); (Methanol): 403nm (4.48).

NMR (CDCl_3): CH_3 t δ 1.38 mit J = 7Hz, CH_2 q 4.00 mit J = 7Hz, C_6H_4 (Anilino) AA'BB' zentriert um 6.97, C_6H_5 pseudo-s 7.31, 1(3)-H s 7.96.

Signal	rel. Int.	Ligand in CCl ₄	✓ ♣	ν [Hz] ♣ [ppm]	-58	-48	-29.5	-8	+28	+59	+104.5	+134
α'		474	✓	♣	+30600	+29300		+25000	+22500	+20300	+17900	+16560
					-362	-363		-363	-355	-368	-368	-367
2-H	2	432 (±2)	✓	♣	-1213	-1132	-979	-844	-670	-543	-393	-329
					+19.9	+19.8	+19.3	+19.0	+18.4	+18.2	+17.6	+17.5
3-H	2	432 (±2)	✓	♣	+629	+624	+619	+620	+598	+582	+564	+557
					-2.3	-2.3	-2.5	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7
4-H	1	432 (±2)	✓	♣	-906	-841	-725	-618	-472[a]	-364	-238	-189
					+16.2	+16.1	+15.9	+15.7	+15.3	+14.9	+14.2	+14.3
β	4	151	✓	♣	+1623	+1582	+1496	+1417	+1295[a]	+1206[a]	+1089[a]	+1036[a]
					-17.7	-18.0	-18.3	-18.7	-19.3	-19.6	-19.8	-20.2
γ	4	96 (±2)	✓	♣	+205	+194	+180	+166	+154	+146	+142[b]	+136
					-1.3	-1.2	-1.1	-1.0	-1.0	-0.9	-1.0	-0.9
δ	6	55	✓	♣	+174	+161	+152	+141	+126[a]	+117	+106	+103
					-1.6	-1.3	-1.3	-1.3	-1.2	-1.2	-1.1	-1.1
mH	4	418 (±3)	✓	♣	+2130	+2052	+1905	+1793	+1624	+1505	+1362	+1296
					-20.6	-20.6	-20.2	-20.4	-20.3	-20.2	-20.0	-20.0
OH	4	418 (±3)	✓	♣	-915	-878	-795	-702	-627	-540	-393	-368
					+16.0	+16.3	+16.5	+16.6	+17.6	+17.7	+17.1	+17.9

Tabelle 37. Resonanzabsorptionen ✓ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen ♣ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 39g in Cl₂CD-CDCl₂.

[a] Triplet mit J = 7Hz

[b] Sextett mit J = 7Hz

$C_{25}H_{26}N_2O_2$ (386.5) Ber. C 77.69 H 6.78 N 7.25
Gef. C 77.79 H 6.61 N 7.43

Bis[N-[3-(4-äthoxyphenylimino)-2-phenyl-1-propenyl]-4-äthoxy-anilinato-N,N']nickel(II) (3hh)

Nach Verfahren E werden 75% des Nickelkomplexes 3hh gewonnen.
Schmp. 194-195° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3057, 3028, 2975, 2922, 2892, 2863; starke Absorptionen bei 1608, 1580, 1501, 1464, 1440, 1368, 1312 (breit), 1235, 1203, 1170, 1117, 1045, 822, 761 und 700cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 413nm (log ε 4.50), Schulter bei 514nm (3.76).

NMR: s. Tab. 38 und Abb. 21.

$C_{50}H_{50}N_4O_4Ni$ (829.7) Ber. C 72.38 H 6.08 N 6.75
Gef. C 72.66 H 6.12 N 6.85
Mol.-Masse 839 (osmometr. in Aceton).

5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin:

Die Nitrierung von Tetralin²⁶⁴⁾ liefert ein Gemisch von 1- und 2-Nitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, das mit Hydrazin-hydrat und Raney-Nickel in Äthanol reduziert wird. Um das 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthylamin zu entfernen, behandelt man mit saurer Formaldehyd-Lösung,²⁶⁵⁾ treibt aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf über und fraktioniert: Sdp. 72-73°/0.004Torr. Anschließend reinigt man noch über das Hydrochlorid.²⁶⁴⁾

NMR (CCl₄): 2CH₂ m δ 1.68, 2CH₂ m 2.58, NH₂ s 3.23, CH s 6.16, arom. AB 6.23 und 6.71.

N-Acetyl-Derivat: Schmp. 106-107° (Lit. 264,266): 107°).

N-[2-Phenyl-3-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylimino)-1-propenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylamin (10ii)

Nach Verfahren C stellt man aus 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin und 9aa das 10ii-Hydrochlorid dar: Ausbeute 87%. Schmp. 160-161° (zweimal aus wenig Äthanol). Da ein analysenreines Präparat nicht zu erhalten war, stellte man über die freie Base 10ii das 10ii-Hydrogenperchlorat her: Schmp. 205° (Äthanol).

IR (KBr): NH 3345; CH 3055, 2930, 2855; starke Banden bei 1605, 1593, 1568, 1503, 1322, 1300, 1268 und 1090cm⁻¹ (breit).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	-58	-48	-29.5	-8.5	+28	+59.5	+105	+135
α'		478	ν δ	+30000 -355	+29330 -363			+22150 -365	+20220 -367	+17800 -367	+16350 -363
2-H	2	439	ν δ	-1172 +19.4	-1104 +19.4	-955 +19.0	-834 +18.8	-665 +18.6	-545 +18.3	-401 +17.8	-335 +17.7
3-H	2	439	ν δ	+653 -2.6	+647 -2.6	+642 -2.8	+630 -2.8	+612 -2.9	+598 -2.9	+574 -2.9	+563 -2.8
4-H	1	439	ν δ	-885 +15.9	-838 +16.0	-713 +15.7	-611 +15.5	-472[a] +15.3	-370 +15.0	-248 +14.5	-188 +14.3
γ	4	240	ν δ	+635 -4.7	+610 -4.7	+578 -4.6	+540[b] -4.4	+493[b] -4.3	+459[b] -4.1	+414 -3.7	+399 -3.6
δ	6	83	ν δ	+152 -0.8	+146 -0.8	+141 -0.8	+136 -0.9	+127[c] -0.7	+124[c] -0.8	+118 -0.7	+116 -0.7
mH	4	418 (± 15)	ν δ	+2047 -19.6	+1976 -19.6	+1848 -19.5	+1732 -19.4	+1576 -19.5	+1462 -19.4	+1325 -19.2	+1258 -19.2
oH	4	418 (± 15)	ν δ	-918 +16.1	-875 +16.3	-840 +17.1	-750 +17.2	-624 +17.5	-401 +17.3	-364 +17.9	

Tabelle 38. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3hh in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] Triplet mit $J = 6\text{Hz}$

[b] Quartett mit $J = 7\text{Hz}$

[c] Triplet mit $J = 7\text{Hz}$

$C_{29}H_{31}N_2]ClO_4$ (507.0) Ber. C 68.70 H 6.16 N 5.52
Gef. C 68.45 H 6.14 N 5.79

Die freie Base 10ii ist ein gelbes Öl.

NMR ($CDCl_3$): CH_2 m δ 1.78, CH_2 m 2.73, arom. m 7.08, arom. s 7.33, 1(3)-H s 8.00.

Bis{N-[2-phenyl-3-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylimino)-1-propenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylaminato-N,N'}nickel(II) (3ii)

Der Nickelkomplex 3ii wird nach Verfahren E mit 37% Reinausbeute erhalten. Schmp. 235° (zweimal aus Essigsäure-butylester).

IR (KBr): CH 3040, 3005, 2919, 2848, 2829; starke Banden bei 1580, 1465, 1438, 1364, 1308, 823, 760 und $700cm^{-1}$.

UV/VIS (Dioxan): 414nm (log ϵ 4.49), Schulter bei 500nm (3.75).

NMR: s. Tab. 39 und Abb. 22.

$C_{58}H_{58}N_4Ni$ (845.8) Ber. C 80.09 H 6.72 N 6.44
Gef. C 79.87 H 6.75 N 6.64
Mol.-Masse 818 (osmometr. in Benzol).

15.5 Derivate substituierter Phenyl-malondialdehyde

(4-Methylphenyl)-acetaldehyd-diäthylacetal (8jj, Äthyl statt Methyl) wird aus 4-Brommethyl-toluol ²²⁹⁾ (4jj) nach Verfahren A bereitet. Sdp. $122-139^\circ/11Torr$.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.10 mit $J = 7Hz$, CH_3 s 2.23, CH_2 d 2.78 mit $J = 6Hz$, OCH_2 (AB von ABX_3) zentriert bei 3.46 mit $J = 7Hz$, tert.-CH t 4.50 mit $J = 6Hz$, arom. s 7.00.

N-[2-(4-Methylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10jj)

Das Acetal 8jj wird nach Verfahren B formyliert und das entstandene Rohprodukt (7jj/9jj) ohne Isolierung mit Anilin nach Verfahren C umgesetzt. Nach alkalischer Aufarbeitung erhält man 29% 10jj. Schmp. $104-105^\circ$ (Äthanol).

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2907, 2850; starke Banden bei 1640, 1598, 1545, 1500, 1483, 1291, 812, 755 und $693cm^{-1}$.

UV/VIS (Chloroform): 405nm (log ϵ 4.35); (Methanol): 392nm (4.35).

NMR (CCl_4): CH_3 s δ 2.35, arom. m 7.13, 1(3)-H 7.95, NH breit 12.5.

Signal	rel. Int.	Ligand $\checkmark$ in CDCl_3	$\checkmark$ [Hz] $\mathcal{H}$ [ppm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]				
				-48.5	-19	+26.5	+82	+120
α'		480	$\checkmark$	+29120	+25580	+22100	+18850	+17220
			$\mathcal{H}$	-360	-358	-362	-365	-368
2-H	2	434	$\checkmark$	-1055	-870	-646	-453	-353
			$\mathcal{H}$	+18.7	+18.6	+18.1	+17.6	+17.3
3-H	2	434	$\checkmark$	+626	+613	+595	+572	+559
			$\mathcal{H}$	-2.4	-2.6	-2.7	-2.7	-2.7
4-H	1	434	$\checkmark$	-763	-619	-438 ^[a]	-277	-201
			$\mathcal{H}$	+15.0	+15.0	+14.6	+14.1	+14.0
β' (N)	4	163	$\checkmark$	-499	-436	-352	-277	-233
			$\mathcal{H}$	+8.3	+8.5	+8.6	+8.7	+8.7
γ' (N)	4	107	$\checkmark$	+189	+174	+164	+155	+150
			$\mathcal{H}$	-1.0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9
γ (N)	4	107	$\checkmark$	+304	+269	+236	+210	+198
			$\mathcal{H}$	-2.5	-2.3	-2.2	-2.1	-2.0
β (N)	4	163	$\checkmark$	+2876	+2575	+2197 ^[a]	+1867	+1684
			$\mathcal{H}$	-34.1	-34.4	-34.0	-33.8	-33.5
mH	2	405	$\checkmark$	+1910	+1751	+1571	+1407	+1309
			$\mathcal{H}$	-18.9	-19.2	-19.5	-19.9	-19.8
oH		410	$\checkmark$	-1050	-870	-640	-490	-420
			$\mathcal{H}$	+18.3	+18.2	+17.6	+17.9	+18.2

Tabelle 39. Resonanzabsorptionen $\checkmark$ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen $\mathcal{H}$ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3ii in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] Triplett mit $J = 7\text{Hz}$

$C_{22}H_{20}N_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97
Gef. C 84.70 H 6.38 N 8.77

Bis{N-[2-(4-methylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3jj)

Nach Verfahren E erhält man 57% schwarzglänzende Kristalle.
Schmp. 276-278° (Essigester).

IR (KBr): CH 3075, 3060, 3020, 2942, 2920, 2860; starke Banden bei 1577, 1460, 1445, 1368, 1308, 1300, 1203, 821, 759 und 690 cm^{-1} .
UV/VIS (Dioxan): 414nm (log ϵ 4.48), Schulter bei 500nm (3.72).
NMR: s. Tab. 40 und Abb. 23.

$C_{44}H_{38}N_4Ni$ (681.5) Ber. C 77.54 H 5.62 N 8.22
Gef. C 77.42 H 5.44 N 8.16
Mol.-Masse 860 (osmometr. in Benzol, schwer löslich)

N-[2-(4-Methylphenyl)-3-(4-methylphenylimino)-1-propenyl]-4-methylanilin (10kk)

Man geht wie bei 10jj vor, verwendet aber 4-Methylanilin anstelle von Anilin. Ausbeute an 10kk 33%, Schmp. 163-164° (Äthanol).

IR (KBr): CH 3020, 2915, 2855; starke Banden bei 1640, 1610, 1545, 1501, 1290, 1204, 1027 und 809 cm^{-1} .
UV/VIS (Chloroform): 410nm (log ϵ 4.39); (Methanol): 397nm (4.39).
NMR (CS_2): $3CH_3$ s δ 2.30, arom. m 7.00, 1(3)-H s 7.85.

$C_{24}H_{24}N_2$ (340.5) Ber. C 84.67 H 7.10 N 8.23
Gef. C 84.46 H 6.93 N 8.28

Bis{N-[2-(4-methylphenyl)-3-(4-methylphenylimino)-1-propenyl]-4-methylanilinato-N,N'}nickel(II) (3kk)

Der Nickelkomplex 3kk entsteht nach Verfahren E mit 42% Ausbeute.
Schmp. 261-263° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3018, 2970, 2915, 2855; starke Banden bei 1582, 1502, 1455 (breit), 1422, 1365, 1309, 1298, 1210, 1201, 811 und 807 cm^{-1} .
UV/VIS (Chloroform): 408nm (log ϵ 4.71), Schulter bei 544nm (3.18).
NMR: s. Tab. 41 und Abb. 24.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz]		Temperatur [°C]							
			ν	δ [ppm]	-68	-58	-44	-23	-5.5	-11	+26	+40
2-H	2	428	ν		-1225	-1159	-1057	-914	-806		-643	-592
			δ		+19.2	+19.0	+19.0	+18.8	+18.5		+17.9	+17.8
3-H	2	428	ν		+634	+633	+625	+613	+604	+594	+590	+582
			δ		-2.4	-2.5	-2.5	-2.6	-2.6	-2.6	-2.7	-2.7
4-CH ₃	3	141	ν		+1043	+1009	+955	+882	+824	+770	+740	+703
			δ		-10.3	-10.4	-10.4	-10.3	-10.2	-10.0	-10.0	-9.8
mH	4	428	ν		+2189	+2125	+2016	+1880	+1782	+1692	+1630	+1574
			δ		-20.2	-20.4	-20.3	-20.3	-20.2	-20.1	-20.1	-20.0
pH	2	428	ν		-1334	-1296	-1192	-1074	-983	-905	-840	-794
			δ		+20.2	+20.4	+20.7	+21.0	+21.1	+21.2	+21.2	+21.4
oH	4	428	ν		-934	-888	-835	-782	-698	-645	-605	-550
			δ		+15.6	+15.8	+16.2	+16.9	+16.8	+17.0	+17.3	+17.1
μ [a]								3.06				

Tabelle 40. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes [3j] in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.

[a] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]									
		+44.5	+57	+69	+80.5	+98	+106	+111.5	+116	+129	+130 +142
2-H	✓	-582	-526	-490	-455	-407	-378		-355	-320	-294
	δ	+17.9	+17.6	+17.5	+17.5	+17.3	+17.0		+17.0	+16.8	+16.7
3-H	✓	+579	+573	+581	+573	+557	+562	+550	+558	+548	+560 +549
	δ	-2.7	-2.7	-2.9	-2.9	-2.7	-2.8	-2.6	-2.8	-2.7	-3.0 -2.8
4-CH ₃	✓	+694	+666	+655	+630	+591	+585	+564	+569	+548	+560 +523
	δ	-9.8	-9.7	-9.8	-9.7	-9.3	-9.4	-9.1	-9.3	-9.2	-9.4 -8.9
mH	✓	+1564	+1510	+1490	+1437	+1390	+1368	+1360	+1340	+1305	+1325 +1282
	δ	-20.2	-20.0	-20.3	-20.0	-20.0	-19.9	-20.0	-19.8	-19.7	-20.2 -19.8
pH	✓	-787	-731	-700	-663	-613	-586		-560	-524	-500
	δ	+21.5	+21.4	+21.5	+21.6	+21.6	+21.5		+21.5	+21.4	+21.9 +21.5
oH	✓	-550	-500	-495	-455	-391	-378		-370		-355 -327
	δ	+17.3	+17.1	+17.6	+17.5	+17.0	+17.0		+17.3		+17.6 +17.5
μ ^[a]		3.00		3.15				3.15			3.12

Tabelle 40. (Fortsetzung).

[a] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

$C_{48}H_{46}N_4Ni$ (737.6) Ber. C 78.16 H 6.29 N 7.59

Gef. C 77.93 H 6.24 N 7.52

Mol.-Masse 764 (osmometr. in Benzol).

(3,5-Dimethylphenyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (811) wird aus 3,5-Dimethyl-benzylbromid ²³¹⁾ (411) nach Verfahren A hergestellt. Sdp. 120-135°/12Torr.

NMR (CCl_4): CH_3 s δ 2.25, CH_2 d 2.72 mit $J = 5.5\text{Hz}$, OCH_3 s 3.23, tert.-CH t 4.41 mit $J = 5.5\text{Hz}$, C_6H_3 breit 6.75.

(3,5-Dimethylphenyl)-malondialdehyd (911)

Nach Verfahren B läßt sich 911 aus 711 bei alkalischer Hydrolyse (30Min. bis fünf Stdn. Rückfluß) nur mit 7% Ausbeute gewinnen. Beim Umfällen aus Natronlauge/verd. Salzsäure erhält man schwach gelbliche Kristallbüschel mit Schmp. 108-110° Zersetzung.

IR (KBr): OH breit 3400 und 3000; CH 3050, 2990, 2670; starke Banden bei 1630, 1605, 1580, 1350, 1283, 1238 und 755cm^{-1} .

NMR (CCl_4): CH_3 s δ 2.30, arom. s 6.81, 1(3)-H s 8.54.

$C_{11}H_{12}O_2$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86

Gef. C 74.91 H 6.70

N-[2-(3,5-Dimethylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (1011)

Wegen der geringen Ausbeute an 911 wird ein erneuter Formylierungsansatz nach Verfahren B ohne weitere Reinigung nach Verfahren C mit Anilin-hydrochlorid umgesetzt. Über die Alkaliphase isoliert man 12% rohes Dianil 1011. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 133-134°.

IR (KBr): CH 3060, 3020, 2910, 2855; starke Banden bei 1640, 1595, 1535, 1502, 1487, 1283 (breit), 1208, 1075, 848, 763, 750 und 704cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): 404nm (log ϵ 4.35); (Methanol): 392nm (4.35).

NMR (CCl_4): CH_3 s δ 2.32, arom. m 7.04, 1(3)-H s 7.94.

$C_{23}H_{22}N_2$ (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58

Gef. C 84.86 H 6.67 N 8.55

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CS ₂	ν [Hz] δ [ppm]	-50	-32	Temperatur [°C] +26[a]	+27	+96	+132
α'		471	ν δ		+26900 -357		+22000 -360	+17630 -356	
2-H	2	420 (± 5)	ν δ	-1122 +19.2	-964 +18.6	-648 +17.8	-667 +18.2		-336 +17.1
3-H	2	420 (± 5)	ν δ	+647 -2.8	+634 -2.9	+596 -2.9	+592 -2.9		+554 -3.0
4-CH ₃	3	138	ν δ	+1008 -10.8	+929 -10.7	+738 -10.0	+753 -10.3	+615 -9.9	+559 -9.5
mH	4	420 (± 5)	ν δ	+2096 -20.9	+1943 -20.5	+1622 -20.1	+1626 -20.2		+1306 -20.1
p-CH ₃	6	138	ν δ	+2338 -27.4	+2147 -27.1	+1742 -26.9	+1742 -26.9		+1317 -26.8
oH	4	420 (± 5)	ν δ	-921 +16.7	-830 +16.8	-626 +17.5	-648 +17.9		-354 +17.5

Tabelle 41. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3kk}$ in Cl₂CD₂-CDCl₂.
[a] in CS₂

Bis{N-[2-(3,5-dimethylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (311)

Nach Verfahren E wird der Nickelkomplex 311 mit 54% Reinausbeute erhalten. Schmp. 268-270° (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3055, 3020, 2930, 2905, 2855; starke Banden bei 1578, 1467, 1449, 1429, 1365, 1308, 1297, 1208, 843, 760 und 692cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 411nm (log ε 4.44) Schulter bei 514nm (3.68).

NMR: s. Tab. 42 und Abb. 25.

C₄₆H₄₂N₄Ni (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90

Gef. C 77.91 H 6.02 N 7.99

Mol.-Masse 732 (osmometr. in Benzol).

4-Chlormethyl-äthylbenzol (5mm)

In das Gemisch von 159g (1.5Mol) Äthylbenzol, 30.0g (1/3Mol) 1,3,5-Trioxan und 20.1g (0.15Mol) wasserfreiem Zinkchlorid wird unter Rühren bei 60° vier Stdn. lang bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet (Trockenrohr). Nach Gießen auf Eiswasser, Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Trocknen über Calciumchlorid wird fraktioniert. Ausbeute 60%, Sdp. 105-126°/21Torr (Lit. 267): 95-96°/15Torr).

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.20 mit J = 7.5Hz, Äthyl-CH₂ q 2.60 mit J = 7.5Hz, CH₂ s 4.45, arom. m 7.17. (Verunreinigung durch Isomeres).

(4-Äthylphenyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (8mm)

Nach Verfahren A erhält man 8mm aus 5mm mit 21% Ausbeute isomerenfrei, jedoch nicht analytisch rein. Sdp. 122-128°/12Torr.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.22 mit J = 7.5Hz, Äthyl-CH₂ q 2.60 mit J = 7.5Hz, CH₂ d 2.76 mit J = 5.5Hz, OCH₃ s 3.23, tert.-CH t 4.41 mit J = 5.5Hz, C₆H₄ s 7.04.

Da nur der zugrundeliegende Aldehyd beschrieben ²⁶⁸⁾ ist, bereitet man aus einer Probe 8mm das 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Ausbeute 74%, Schmp. 131.5-133.5° (zweimal aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3260; CH 3100, 2970, 2920; starke Banden bei 1615, 1515, 1423, 1320, 1135, 1070, 917, 832 und 742cm⁻¹.

C₁₆H₁₆N₄O₄ (328.3) Ber. C 58.53 H 4.92 N 17.06

Gef. C 58.31 H 4.82 N 17.15

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] δ [ppm]	-65	-50	-44.5	-31	-19	+26 [a]
2-H	2	422 (± 10)	ν δ	-1308 +20.1	-1133 +19.4	-1082 +19.2	-983 +19.0	-912 +19.0	-658 +18.0
3-CH ₃	6	139	ν δ	-417 +6.5	-367 +6.3	-346 +6.2	-313 +6.1	-294 +6.1	-212 +5.8
4-H	1	422 (± 10)	ν δ	-956 +16.0	-829 +15.6	-778 +15.3	-700 +15.2	-654 +15.3	-442 +14.4
mH	4	422 (± 10)	ν δ	+2200 -20.6	+2076 -20.6	+2020 -20.2	+1930 -20.4	+1862 -20.4	+1626 -20.1
pH	2	422 (± 10)	ν δ	-1308 +20.1		-1165 +20.3		-1036 +20.7	-854 +21.3
oH	4	422 (± 10)	ν δ	-884 +15.2	-856 +15.9	-780 +15.4	-768 +16.1	-737 +16.5	
μ [b]								3.16	

Tabelle 42. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 311 in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] in CS_2

[b] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	+28	+44.5	+69	Temperatur [°C]				+110	+111.5	+130
2-H	ν	-669	-600	-514	-447	-404	-386	-388	-386	-388	-345
	δ	+18.3	+18.2	+17.9	+17.6	+17.4	+17.3	+17.4	+17.3	+17.4	+17.3
3-CH ₃	ν	-215	-192	-163	-141	-126	-121	-121	-121	-121	-107
	δ	+6.0	+5.9	+5.8	+5.7	+5.6	+5.6	+5.6	+5.6	+5.6	+5.5
4-H	ν	-457	-400	-327	-273	-237	-222	-220	-222	-220	-185
	δ	+14.7	+14.6	+14.3	+14.0	+13.9	+13.8	+13.8	+13.8	+13.8	+13.7
mH	ν	+1640	+1572	+1486	+1425	+1382	+1364	+1365	+1364	+1365	+1323
	δ	-20.4	-20.4	-20.4	-20.3	-20.2	-20.2	-20.0	-20.2	-20.0	-20.3
pH	ν	-830	-772	-694	-632	-590	-573	-576	-573	-576	-536
	δ	+21.0	+21.2	+21.4	+21.3	+21.3	+21.3	+21.4	+21.3	+21.4	+21.6
oH	ν	-593	-550	-477	-429	-387	-384	-365	-384	-365	-355
	δ	+17.0	+17.3	+17.2	+17.2	+17.0	+17.3	+16.9	+17.3	+16.9	+17.5
μ [b]		3.22	3.22	3.23				3.20			3.15

Tabelle 42. (Fortsetzung)

[b] Magnetisches Dipolmoment in B.M.

(4-Äthylphenyl)-malondialdehyd (9mm)

Aus 8mm entsteht der Dialdehyd 9mm nach Verfahren B mit 23% Ausbeute; schwach gelbe Nadelbüschel mit Schmp. 94-97° (hochsied. Petroläther).

IR (KBr): CH 2970, 2700; OH sehr breit um 2500; starke, meist breite Absorptionen bei 1570, 1370, 1225, 1120, 923, 835, 752 und 700cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): CH₃ t δ 1.24 mit J = 7.5Hz, CH₂ q 2.67 mit J = 7.5Hz, C₆H₄ s 7.20, 1(3)-H s 8.60, OH sehr breit 13.8

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86

Gef. C 75.06 H 6.84

N-[2-(4-Äthylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10mm)

In absol. Methanol gelöster Dialdehyd 9mm wird mit zwei Äquivalenten Anilin versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und nach einem Tag bei Raumtemperatur erhält man das Dianil 10mm als zähes, braunes Öl. Nach Entfernen des restlichen Anilins bei 160°/0.001Torr ist 10mm analytisch rein.

IR (Film): CH 3030, 2960, 2930, 2860; starke Absorptionen bei 1638, 1600, 1543, 1500, 1485, 1290 (breit), 1208, 1015, 830, 762, 750 und 689cm⁻¹.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.23 mit J = 7Hz, CH₂ q 2.65 mit J = 7Hz, arom. m 7.14, 1(3)-H s 7.96, NH ca. 12.6.

C₂₃H₂₂N₂ (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58

Gef. C 84.34 H 6.91 N 8.56

10mm-Hydrogenperchlorat: Gelbe Nadeln, Ausbeute 57%, Schmp. 167-168° (Äthanol).

IR (KBr): NH 3400 (breit), 3310; CH 3040, 2960, 2910, 2860; starke Banden bei 1610, 1570, 1500, 1475, 1318, 1292, 1265, 1187, 1090 (breit), 760 und 687cm⁻¹.

C₂₃H₂₃N₂]ClO₄ (426.9) Ber. C 64.71 H 5.43 N 6.56

Gef. C 65.21 H 5.72 N 6.28

Bis{N-[2-(4-äthylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3mm)

Nach Verfahren E wird der blauschwarze Komplex 3mm mit nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Schmp. 225-227° Zers. (Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3010, 2970, 2920, 2850; starke Banden bei 1580, 1460, 1445, 1420, 1365, 1300 (breit), 1203, 837, 767, 758 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 415nm (log ϵ 4.48), Schulter bei 501nm (3.76).

NMR : s. Tab. 43 und Abb. 26.

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}$ (709.6) Ber. C 77.86 H 5.97 N 7.90

Gef. C 77.72 H 5.92 N 8.24

4-Chlormethyl-propylbenzol (5nn)

Propylbenzol (s. S. 230) wird mit 1,3,5-Trioxan, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff behandelt, wie für 5nn beschrieben. Ausbeute an fast isomerenfreiem 5nn 63%, Sdp. $105\text{--}110^\circ/12\text{Torr}$.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 0.90 mit J = 7Hz, CH_2 sext. 1.63 mit J = 7Hz, CH_2 t 2.57 mit J = 7Hz, CH_2Cl s 4.45, C_6H_4 m 7.14.

(4-Propylphenyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (8nn)

wird nach Verfahren A aus 5nn mit 18% Ausbeute erhalten. Sdp. $131\text{--}140^\circ/12\text{Torr}$.

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 0.90 mit J = 7Hz, CH_2 sext. 1.60 mit J = 7Hz, CH_2 t 2.53 mit J = 7Hz, CH_2 d 2.75 mit J = 5.5Hz, OCH_3 s 3.22, tert.-CH t 4.40 mit J = 5.5Hz, C_6H_4 s 6.77.

Da das Acetal nicht analytisch rein ist, wird es als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert: Ausbeute 77%, Schmp. $130\text{--}132^\circ$, gelbe Plättchen aus Cyclohexan.

IR (KBr): NH 3250; CH 3100, 3050, 2940, 2910, 2840; starke Absorptionen bei 1615, 1515, 1422, 1320, 1280, 1218, 1137, 1070, 1043, 953, 927, 840, 831, 823 und 742cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (342.4) Ber. C 59.64 H 5.30 N 16.37

Gef. C 59.77 H 5.26 N 16.25

(4-Propylphenyl)-malondialdehyd (9nn)

Die Ausbeute nach Verfahren B, von 8nn ausgehend, beträgt 40%.

Aus verd. Natronlauge erhält man bei langsamer Fällung mit verd. Salzsäure farblose Kristalle mit Schmp. $85\text{--}87^\circ$.

IR (KBr): OH breit 2950 und 2630; CH 2950, 2910, 2860, 2630; starke Banden bei 1630, 1575, 1515, 1400, 1360, 1245, 1110, 875 (breit), 850, 837, 820, 763 und 713cm^{-1} .

NMR (CCl_4): CH_3 t δ 0.95 mit J = 7Hz, CH_2 sext. 1.65 mit J = 7Hz, CH_2 t 2.54 mit J = 7Hz, C_6H_4 s 7.14, 1(3)-H s 8.56.

Signal	rel. Int.	Ligand $\checkmark$ in CCl_4	$\checkmark$ δ	[Hz] [ppm]	-74	+31800	+30300	-62	-53	-45.5	-27.5
α'		478	$\checkmark$ δ		+34100	-374					+27120 -366
2-H	2	428 (± 8)	$\checkmark$ δ			-1233 +19.6				-1088 +18.4	-940 +18.4
3-H	2	428 (± 8)	$\checkmark$ δ			+636 -2.5				+629 -2.5	+621 -2.7
$\beta(4)$	2	159	$\checkmark$ δ			+815 -7.7				+768 -7.7	+724 -7.7
$\gamma(4)$	3	74	$\checkmark$ δ			-55 +1.5				-42 +1.5	-29 ^[b] +1.4
mH	4	428 (± 8)	$\checkmark$ δ		+2345 -21.3	+2188 -20.8	+2085 -20.4			+2058 -20.7	+1927 -20.6
pH	2	428 (± 8)	$\checkmark$ δ			-1325 +20.7				-1214 +20.8	
oH	4	428 (± 8)	$\checkmark$ δ			-905 +15.8				-854 +16.3	-782 +16.6

Tabelle 43. Resonanzabsorptionen $\checkmark$ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3}$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] Quartett mit $J = 7\text{Hz}$

[b] Triplet mit $J = 7\text{Hz}$

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	-3.5	+27	+42	Temperatur [°C]		+85.5	+113	+132
d	ν	+25030	+22550				+18950	+17460	
	δ	-370	-370				-370	-367	
2-H	ν	-807	-650	-585	-462		-448	-369	-320
	δ	+18.6	+18.1	+17.9	+17.4		+17.6	+17.2	+17.0
3-H	ν	+606	+591	+588	+566		+562	+554	+545
	δ	-2.7	-2.8	-2.8	-2.7		-2.7	-2.7	-2.7
B(4)	ν	+668	+611	+588	+532 [a]		+520 [a]	+488 [a]	+470
	δ	-7.7	-7.6	-7.5	-7.3		-7.2	-7.1	-7.1
$\gamma^{(4)}$	ν	-19 [b]	-7 [b]	-1	+7 [b]		+8 [b]	+15 [b]	+18
	δ	+1.4	+1.4	+1.3	+1.3		+1.3	+1.3	+1.3
mH	ν	+1778	+1642	+1578	+1454		+1430	+1353	+1307
	δ	-20.3	-20.4	-20.3	-20.0		-20.1	-20.0	-19.9
pH	ν	-981	-840	-783	-669		-655	-575	-532
	δ	+21.2	+21.3	+21.5	+21.4		+21.7	+21.6	+21.7
oH	ν		-596	-562	-473		-470	-390	-348
	δ		+17.2	+17.4	+17.6		+18.0	+17.6	+17.6

Tabelle 43. (Fortsetzung)

[a] Quartett mit $J = 7\text{Hz}$

[b] Triplett mit $J = 7\text{Hz}$

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42
Gef. C 76.00 H 7.31

N-[3-Phenylimino-2-(4-propylphenyl)-1-propenyl]-anilin (10nn)

Bei der Umsetzung von 9nn mit 2.4 Äquivalenten Anilin in absol. Äthanol scheidet sich unter schwacher Selbsterwärmung ein Öl ab. Man erwärmt daher nach Zusatz von Perchlorsäure bis zur völligen Lösung, engt ein und erhält 27% 10nn-Hydrogenperchlorat in gelben Nadeln. Schmp. 158-159° (1-Propanol). Zur Analyse muß anhaftendes 1-Propanol bei 90°/12Torr entfernt werden.

IR (KBr): NH 3400 breit und 3320; CH 3040, 2960, 2920, 2860; starke Banden bei 1610, 1570, 1500, 1478, 1317, 1295, 1265, 1188, 1085 (breit), 757 und 685cm⁻¹.

$C_{24}H_{25}N_2$]ClO₄ (440.9) Ber. C 65.38 H 5.71 N 6.35
Gef. C 65.32 H 5.88 N 6.49

Die aus dem reinen Perchlorat mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid mit 92% Ausbeute freigesetzte Base 10nn ist ein gelbes Öl, das nach dreitägigem Trocknen im Vakuum noch nicht analytisch rein ist.

IR (Film): NH 3010; CH 2950, 2910, 2850; starke Banden bei 1640, 1595, 1542, 1500, 1480, 1285, 1205, 1130, 1070, 762, 749 und 688cm⁻¹.

NMR (CCl₄): CH₃ t δ 0.95 mit J = 7Hz, CH₂ sext. 1.65 mit J = 7Hz, CH₂ t 2.56 mit J = 7Hz, C₆H₄ m 7.10, 1(3)-H s 7.91, NH s 12.60.

$C_{24}H_{24}N_2$ (340.5) Ber. C 84.67 H 7.10 N 8.23
Gef. C 83.49 H 7.07 N 8.07

Bis{N-[3-phenylimino-2-(4-propylphenyl)-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3nn)

Nach Verfahren E gewinnt man 60% schwarze Nadeln 3nn mit Schmp. 179-181° (Essigester).

IR (KBr): CH 3060, 3010, 2950, 2920, 2860; starke Absorptionen bei 1580, 1460, 1445, 1420, 1365, 1308, 1203, 758 und 690cm⁻¹.

NMR: s. Tab. 44 und Abb. 27.

$C_{48}H_{46}N_4Ni$ (737.6) Ber. C 78.16 H 6.29 N 7.59
Gef. C 78.28 H 6.29 N 7.81

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] δ [ppm]	-48	-28	-3.5	+27	+51	+85.5	+112.5	+132
2-H	2	426 (± 5)	ν δ	-1226 +19.5	-944 +18.8	-809 +18.6	-649 +18.0	-566 +18.0	-447 +17.5	-369 +17.2	-325 +17.0
3-H	2	426 (± 5)	ν δ	+634 -2.6	+620 -2.7	+604 -2.7	+596 -2.8	+578 -2.7	+562 -2.7	+552 -2.7	+545 -2.7
β (4)	2	154	ν δ	+688 -6.7	+642 -6.7	+604 -6.8	+560 -6.8	+522 -6.7	+484 -6.6	+452 -6.4	+437 -6.4
γ (4)	2	99	ν δ	-64 +2.0	-40 +1.9	-18 +1.7	-8 +1.8	-1 +1.8	+9 +1.8	+13 +1.8	+17 +1.8
δ (4)	3	57	ν δ	-36 +1.2	-26 +1.1	-18 +1.1	-8 +1.1	-1 +1.0	+6 +1.0	+9 +1.0	+13 +1.0
mH	4	426 (± 5)	ν δ	+2091 -20.9	+1924 -20.5	+1785 -20.4	+1638 -20.3	+1542 -20.2	+1430 -20.2	+1350 -19.9	+1307 -19.9
pH	2	426 (± 5)	ν δ	-1238 +20.9	-1095 +20.8	-981 +21.2	-850 +21.4	-764 +21.5	-653 +21.7	-577 +21.7	-530 +21.7
oH	4	426 (± 5)	ν δ	-903 +16.7	-775 +16.5	-597 +17.2	-566 +18.0	-460 +17.7	-403 +17.8	-355 +17.7	-325 +17.7

Tabelle 44. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\text{[Mn(C}_2\text{O}_4)_2\text{]}^{2-}$ in $\text{Cl}_2\text{CD-CDCl}_2$.

4-Chlormethyl-tert.-butylbenzol (500): Bei der Umsetzung von tert.-Butylbenzol mit 1,3,5-Trioxan, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff geht man, wie bei 5mm beschrieben, vor. Ausbeute an reinem 500 50%, Sdp. 115-120°/12Torr.

NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.27, CH₂ s 4.41, C₆H₄ s 7.27.

(4-tert.-Butylphenyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (800)

Nach Verfahren A (6 + 4 Stdn. Rückfluß) werden 49% isomerenfreies 800 erhalten. Sdp. 138-145°/12Torr.

NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.30, CH₂ d 2.77 mit J = 5.5Hz, OCH₃ s 3.25, tert.-CH t 4.43 mit J = 5.5Hz, C₆H₄ AA'BB' zentriert um 7.15.

Zur Charakterisierung wird das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt: Gelbe Büschel mit Schmp. 144-148° (Cyclohexan).

IR (KBr): NH scharf 3281; CH 3098, 3055, 2963, 2900, 2860; starke Banden bei 1618, 1590, 1507, 1422, 1322, 1280, 1137, 1069, 1046, 918, 840, 830, 821 und 742cm⁻¹.

C₁₈H₂₀N₄O₄ (356.4) Ber. C 60.66 H 5.66 N 15.72

Gef. C 60.93 H 5.66 N 15.52

(4-tert.-Butylphenyl)-malondialdehyd (900)

Die Formylierung von 800 (Verfahren B) liefert über die Alkaliphase 49% 900. Nach Umfällen aus verd. Natronlauge/Salzsäure Schmp. 124-127°.

IR (KBr): OH breit 2950; CH 2970, 2860, 2550; starke Banden bei 1640, 1615, 1585, 1510, 1340, 1247, 1125, 1093, 842, 768 und 713cm⁻¹.

C₁₃H₁₆O₂ (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90

Gef. C 76.68 H 7.84

N-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-3-oxo-1-propenyl]-anilin ("Monoanil")

Die Lösung des Dialdehyds 900 in absol. Methanol erwärmt sich bei der Zugabe von 2.8 Äquivalenten Anilin schwach und scheidet über Nacht das "Monoanil" in Form einer gelben Kristallmasse ab. Ausbeute 50%. Schmp. 146-147.5° (Äthanol).

IR (KBr): NH ca. 3300; CH 3042, 2958, 2898, 2859; starke Banden bei 1655, 1592, 1570, 1498, 1400, 1299, 1253, 1208, 1008, 845, 835, 755, 738 und 689cm⁻¹.

NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$): CH_3 s δ 1.35, arom. m 7.28, 1-H dd 7.57 mit $J = 4$ und 12Hz, 3-H d 9.45 mit $J = 4\text{Hz}$, NH breit 12.1 (mit $J = 12\text{Hz}$?).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}$ (279.4) Ber. C 81.68 H 7.58 N 5.01
Gef. C 81.57 H 7.36 N 5.65

N-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin
(1000)

5mMol des vorstehenden "Monoanils" werden in 15ccm absol. Äthanol gelöst und mit 5.5mMol Anilin und 7mMol Perchlorsäure drei Stdn. zum Sieden erhitzt: Quantitative Reinausbeute an 1000-Hydrogenperchlorat, verfilzte, gelbe Stäbchen mit Schmp. $152-154^\circ$ Zers. (Äthanol).

IR (KBr): NH scharf 3320; CH 3050, 2955, 2860; starke Banden bei 1609, 1565, 1480, 1318, 1290, 1261, 1188, 1090 (breit), 992, 839, 755, 721 und 685cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (455.0) Ber. C 66.00 H 5.98 N 6.16
Gef. C 65.47 H 5.90 N 6.05

Die freie Base 1000 ist ein gelbes Öl.

NMR (CCl_4): CH_3 s δ 1.30, arom. m 7.16, 1(3)-H s 7.94, NH breit 12.0.

Bis{N-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (300)

Nach Verfahren E bilden sich 74% schwarze Kristalle 300 mit Schmp. $260-262^\circ$ (viel Essigester).

IR (KBr): CH 3052, 3019, 2950, 2895, 2858; starke Banden bei 1580, 1457, 1442, 1414, 1369, 1305, 1262, 1204, 839, 824, 759 und 690cm^{-1} .

NMR: s. Tab. 45 und Abb. 28.

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (765.7) Ber. C 78.43 H 6.58 N 7.32
Gef. C 78.56 H 6.43 N 7.40

6- und 5-Chlormethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (5pp und Isomer). Tetralin wird mit Paraformaldehyd, Salzsäure, Phosphorsäure und Eisessig nach Literaturangaben ²⁶⁹⁾ chlormethyliert (sechs Stdn. Dampfbad). Ausbeute an Isomerengemisch 49%.

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz]		ν [ppm]	ν [ppm]		Temperatur [°C]		ν [ppm]		ν [ppm]
			ν	δ		-56	-28	-11	+27	+69	+111.5	
2-H	2	430 (± 7)	ν			-1204	-1003	-872	-664	-506	-380	-294
			δ			+19.9	+19.6	+19.0	+18.4	+17.9	+17.4	+16.7
3-H	2	430 (± 7)	ν			+652	+635	+626	+603	+585	+566	
			δ			-2.7	-2.8	-2.8	-2.9	-2.9	-2.9	
CH_3	9	78	ν			-20	-8	0	+16	+24	+30	+34
			δ			+1.2	+1.2	+1.1	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0
mH	4	430 (± 7)	ν			+2156	+1963	+1832	+1624	+1482	+1360	+1280
			δ			-21.0	-21.0	-20.5	-20.1	-20.1	-20.0	-19.6
pH	2	430 (± 7)	ν			-1282	-1128	-1025	-848	-703	-585	-496
			δ			+20.8	+21.3	+21.3	+21.4	+21.6	+21.8	+21.3
oH	4	430 (± 7)	ν			-920	-790	-710	-608	-490		-327
			δ			+16.5	+16.6	+16.6	+17.4	+17.5		+17.5

Tabelle 45. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 300 in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

Sdp. 135-138°/10Torr (Lit. 269): 148°/20Torr).

NMR (CCl₄): 2CH₂ m δ 1.74, 2CH₂ m 2.68, CH₂Cl s 4.35 und s 4.40, arom. s 6.90.

(5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl)-acetaldehyd-dimethylacetal (8pp)

Nach Verfahren A isoliert man 24% 8pp (und Isomeres ?). Sdp. 154-157°/10Torr.

NMR (CCl₄): 2CH₂ m δ 1.76, 3CH₂ m 2.72, OCH₃ s 3.22, tert.-CH t 4.40 mit J = 5.5Hz (s wenn entkoppelt bei δ 2.73), arom. m 6.84.

N-[3-Phenylimino-2-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1-propenyl]-anilin (10pp)

Das Acetal 8pp wird nach Verfahren B formyliert. Den rohen Malondialdehyd 9pp setzt man ohne Reinigung nach Verfahren D mit Anilin um. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit Essigester werden 39% 10pp-Hydrogenperchlorat erhalten; hellgelbe Nadeln mit Schmp. 210° (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): NH scharf 3341, 3298, 3262, 3210; CH 3050, 2928, 2853; starke Banden bei 1619, 1610, 1565 (breit), 1480, 1320, 1290, 1260, 1190, 1085 (breit), 759, 709 und 685cm⁻¹.

C₂₅H₂₅N₂ClO₄ (452.9) Ber. C 66.30 H 5.56 N 6.18

Gef. C 66.25 H 5.56 N 5.98

Die freie Base 10pp wird aus der Analysenprobe des 10pp-Hydrogenperchlorats als isomerenfreies Öl erhalten.

NMR (CS₂): 2CH₂ m δ 1.75, 2CH₂ m 2.72, arom. m 7.09, 1(3)-H s 7.88.

Bis{N-[3-phenylimino-2-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1-propenyl]-anilinato-N,N'}nickel(II) (3pp)

Nach Verfahren E wird 3pp mit 67% Ausbeute hergestellt. Schmp. 240-241° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3055, 3010, 2920, 2848, 2830; starke Banden bei 1580, 1460, 1448, 1420, 1370, 1308, 1297, 1207, 762 und 693cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 416nm (log ε 4.48), Schulter bei 519nm (3.73).

NMR: s. Tab. 46 und Abb. 29.

C₅₀H₄₆N₄Ni (761.7) Ber. C 78.85 H 6.09 N 7.35

Gef. C 78.90 H 6.07 N 7.48

Mol.-Masse 757 (osmometr. in Benzol).

Signal	rel. Int.	Ligand in CS ₂ ^[a]	v [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]					
				-59	-49	-48	-44	-30	-19
α'		472	v δ			+29900 -370			
β	2	163	v δ	+1407 -14.9	+1350 -14.9	+1348 -14.9	+1305 -14.6	+1256 -14.9	+1202 -14.8
γ	2	105	v δ	-34 +1.7	-26 +1.6	-25 +1.6	-26 +1.7	-16 +1.6	0 +1.5
γ'	2	105	v δ	+11 +1.1	+17 +1.1	+18 +1.1	+20 +1.1	+26 +1.1	+32 +1.0
β'	2	163	v δ	-489 +7.8	-450 +7.7	-450 +7.7	-419 +7.5	-388 +7.5	-362 +7.5
2-H	1	425 (±8)	v δ	-1191 +20.2	-1200 +20.5	-1134 ^[c] +20.0	-1048 +20.0	-974 +19.9	
2-H	1	425 (±8)	v δ	-1065 +18.7	-1068 +18.7	-1001 +18.3	-936 +18.5	-865 +18.3	
3-H	1	425 (±8)	v δ	+618 -2.3	+615 -2.4	+614 -2.4	+612 -2.4	+608 -2.5	+606 -2.6
mH	4	425 (±8)	v δ	+2147 -20.6	+2066 -20.6	+2070 -20.7	+2024 -20.5	+1945 -20.7	+1876 -20.6
pH	2	425 (±8)	v δ	-1225 +20.7	-1223 +20.7	-1176 +20.5	-1115 +20.9	-1055 +21.0	
oH	4	425 (±8)	v δ	-876 +16.3	-890 +16.6	-830 +16.1	-802 +16.7		

Tabelle 46. Resonanzabsorptionen v (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 3pp in Cl₂CD-CDCl₂.

[a] identisch mit Spektrum in CDCl₃

[b] Triplett mit J = 7Hz

[c] Dublett mit J ca. 8Hz ?

Signal	✓ [Hz]	Temperatur [°C]							
	♯ [ppm]	-8	+28	+59	+88	+103.5	+105	+110.5	+136
α'	✓		+22450	+20400			+18000		
	♯		-370	-370			-370		
β	✓	+1155	+1007	+906	+812	+774	+772 ^[b]	+757	+704
	♯	-14.7	-14.2	-13.8	-13.1	-12.9	-12.9	-12.7	-12.4
γ	✓	0	+17	+31	+37	+42	+44	+44	+54
	♯	+1.6	+1.5	+1.4	+1.4	+1.3	+1.3	+1.3	+1.2
γ'	✓	+34	+47	+55	+62	+58	+57	+59	+54
	♯	+1.1	+1.0	+0.9	+0.9	+1.0	+1.0	+1.0	+1.2
β'	✓	-346	-267	-216	-172	-153	-159 ^[b]	-145 ^[b]	-123
	♯	+7.6	+7.2	+7.0	+6.8	+6.7	+6.8	+6.6	+6.5
2-H	✓	-918	-718	-585	-479	-434	-437	-412	-353
	♯	+19.9	+19.2	+18.7	+18.3	+18.1	+18.2	+18.0	+17.7
2-H	✓	-812	-629	-513	-414	-372	-378	-352	-300
	♯	+18.3	+17.6	+17.4	+17.0	+16.8	+17.0	+16.7	+16.6
3-H	✓	+598	+583	+568	+566	+550	+547	+547	+539
	♯	-2.6	-2.7	-2.7	-2.8	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6
mH	✓	+1820	+1643	+1523	+1426	+1384	+1380	+1364	+1304
	♯	-20.7	-20.5	-20.4	-20.2	-20.2	-20.2	-20.1	-20.1
pH	✓	-1012	-850	-740	-635	-602	-603	-578	-526
	♯	+21.3	+21.3	+21.6	+21.4	+21.6	+21.7	+21.5	+21.7
oH	✓	-740	-584		-414	-397	-406	-378	-362
	♯	+17.2	+17.0		+17.0	+17.3	+17.6	+17.2	+18.0

Tabelle 46. (Fortsetzung)

[b] Triplet mit J = 7Hz

[c] Dublett mit ca. 8Hz ?

N-[2-(5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylimino)-1-propenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylamin
(10qq)

Man verfährt wie bei 10pp, setzt jedoch statt mit Anilin mit 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin (s. S. 234) um (Verfahren D). Das erhaltene 10qq-Hydrogenperchlorat wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 197-198°.

$C_{33}H_{37}N_2ClO_4$ (561.1) Ber. C 70.64 H 6.64 N 4.99
Gef. C 70.01 H 6.34 N 4.99

Die freie Base 10qq ist ein Öl.

NMR (CCl_4): $3CH_2$ m δ 1.78, $3CH_2$ m 2.72, mH (Arylamin) 6.71, oH 6.83, oH s 6.91, 1(3)-H s 7.83.

Bis{N-[2-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-3-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthylimino)-1-propenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyliminato-N,N'}nickel(II) (3qq)

Nach Verfahren E entsteht der Nickelkomplex 3qq mit 83% Reinausbeute. Schmp. 233° (dreimal aus Essigsäure-butylester).

IR (KBr): CH 3002, 2921, 2848, 2830; starke Banden bei 1580, 1491, 1452, 1363, 1350, 1300, 1241, 1220, 823 und $808cm^{-1}$.

UV/VIS (Chloroform): 418nm (log ϵ 4.50), Schulter bei 523nm (3.73).

NMR: s. Tab. 47 und Abb. 30.

$C_{66}H_{70}N_4Ni$ (978.0) Ber. C 81.05 H 7.22 N 5.73
Gef. C 81.38 H 7.07 N 5.79
Mol.-Masse 946 (osmometr. in Benzol).

2-Naphthylacetaldehyd-dimethylacetal (8rr): 2-Brommethyl-naphthalin 270,271) setzt man nach Verfahren A zu 8rr um und erhält 4,6% verunreinigtes Produkt mit Sdp. 120-127°/0.001Torr.

NMR (CCl_4): CH_2 d δ 2.95 mit J = 5.5Hz, $2OCH_3$ s 3.23, CH t 4.52 mit J = 5.5Hz, arom. breites m 7.0 bis 7.75.

(2-Naphthyl)-malondialdehyd (9rr)

Man formyliert das rohe Acetal 8rr nach Verfahren B und isoliert 9rr über die Alkaliphase mit 12% Reinausbeute. Farbloses Kristallpulver mit Schmp. 136-138° nach Umfällen aus verd. Natronlauge mit verd. Salzsäure; gibt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung.

Signal	rel. Int.	Ligand in CCl ₄	v [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]				
				-48.5	-19	+26.5	+82	+120
α'		470	v	+29120	+25800	+22250	+18820	+17000
			δ	-360	-362	-365	-364	-364
2-H	1	415	v	-1155	-959	-711	-510	-400
			δ	+19.7	+19.6	+18.8	+18.3	+17.9
2-H	1	415	v	-1035	-854	-623	-419	-345
			δ	+18.2	+18.1	+17.3	+16.6	+16.7
3-H	1	410	v	+609	+594	+576	+550	+543
			δ	-2.5	-2.6	-2.8	-2.8	-2.7
β' (3)	2	163	v	-438	-353	-262	-184 ^[a]	-145 ^[a]
			δ	+7.6	+7.4	+7.1	+6.8	+6.8
γ' (3)	2	107	v	+19	+32	+50	+57	+55
			δ	+1.1	+1.1	+1.0	+1.0	+1.2
γ (4)	2	107	v	-25	-7	+19	+36	+55
			δ	+1.7	+1.6	+1.5	+1.4	+1.2
β (4)	2	163	v	+1310	+1175	+994	+834	+734
			δ	-14.4	-14.4	-13.9	-13.3	-12.6
β' (N)	4	163	v	-536	-431	-350	-279	-239
			δ	+8.8	+8.5	+8.6	+8.8	+8.8
γ' (N)	4	107	v	+193	+175	+167	+157	+152
			δ	-1.1	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
γ (N)	4	107	v	+312	+279	+245	+213	+197
			δ	-2.6	-2.5	-2.3	-2.1	-2.0
β (N)	4	163	v	+2903	+2599	+2205	+1884	+1686
			δ	-34.4	-34.7	-34.2	-34.2	-33.5
mH	2	403	v	+1894	+1735	+1554	+1399	+1304
			δ	-18.7	-19.0	-19.2	-19.8	-19.8

Tabelle 47. Resonanzabsorptionen v (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3}q\dot{q}$ in Cl₂CD-CDCl₂.

[a] Triplett

IR (KBr): OH breit ca. 3000; CH 3065, 2950, 2870, 2650; starke Banden bei 1635, 1603, 1580, 1400, 1355, 1330, 1250, 1230, 777 und 757cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): breites arom. m δ 7.2 bis 8.30, 1(3)-H s 8.75.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09

Gef. C 79.20 H 5.17

N-[2-(2-Naphthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10rr)

Der Dialdehyd 9rr wird nach Verfahren D mit Anilin und 70proz. Perchlorsäure in 1-Propanol umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus 1-Propanol erhält man 30% schwach grünlich verfärbtes 10rr-Hydrogenperchlorat mit Schmp. $187-189^\circ$. Das hartnäckig festgehaltene Kristallwasser (laut Analyse 0.5Mol) wird erst nach zweitägigem Trocknen bei $125^\circ/12\text{Torr}$ abgegeben; Schmp. dann scharf bei 193° Zersetzung (1-Propanol).

IR (KBr): NH 3450, 3350, 3240; CH 3070; starke Absorptionen bei 1615, 1565, 1480, 1318, 1295, 1265, 1190, 1090 und 755cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (448.9) Ber. C 66.89 H 4.72 N 6.24

Gef. C 67.43 H 4.73 N 6.41

Die freie Base 10rr wird aus dem Hydrogenperchlorat mit quantitativer Ausbeute gewonnen. Nach Umlösen aus Äthanol schmelzen die gelben Kristalle bei $123-124^\circ$, erstarren dann und schmelzen erneut bei $149-152^\circ$. Hoch- und niedrigschmelzende Form haben dasselbe NMR-Spektrum und liefern den gleichen Nickelkomplex.

IR (KBr): CH 3065; starke Banden bei 1640, 1600, 1540, 1500, 1485, 1295, 1203, 885, 855, 817, 759, 747 und 690cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): Arom. m δ 7.0 bis 7.9, 1(3)-H s 8.17, NH breit 12.9.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (348.4) Ber. C 86.17 H 5.79 N 8.04

Gef. C 85.83 H 5.74 N 8.61

Bis{N-[2-(2-naphthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}
nickel(II) (3rr)

Nach Verfahren E erhält man 43% violette Nadeln mit Schmp. $254-256^\circ$ (Essigester).

IR (KBr): CH 3045, 3010; starke Banden bei 1578, 1459, 1448, 1309, 1200, 753 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 515nm (log ϵ 3.73), 415nm (4.41), 353nm (4.43), 319nm (4.61), 276nm (4.71).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CDCl_3	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]				
				-49	-31	+27	+70	+120
α'		490	ν	+29090 [a]	+27280	+22260	+19570	+17100
			δ	-357	-363	-365	-366	-365
1-H	1	446 (± 25)	ν		-1347	-952	-744	-558
			δ		+24.3	+23.5	+22.8	+22.1
3-H	1	446 (± 25)	ν	-719	-614	-378	-259	-152
			δ	+14.6	+14.4	+13.8	+13.5	+13.1
4-H	1	446 (± 25)	ν	+694	+680	+649	+628	+604
			δ	-3.1	-3.2	-3.4	-3.5	-3.5
5-H [b]	1	446 (± 25)	ν	+526	+552	+517	+508	+497
			δ	-1.0	-1.0	-1.2	-1.2	-1.1
6-H [c]	1	446 (± 25)	ν	-158	-108	+12	+76	+134
			δ	+7.6	+7.5	+7.3	+7.1	+6.9
7-H [c]	1	446 (± 25)	ν	+520	+513	+499	+489	+485
			δ	-0.9	-0.9	-0.9	-0.8	-0.9
8-H [b]	1	446 (± 25)	ν	-91	-43	+70	+130	+182
			δ	+6.7	+6.6	+6.3	+6.1	+5.8
mH	4	432 (± 6)	ν	+2043	+1920	+1628	+1472	+1334
			δ	-20.2	-20.1	-20.1	-20.0	-19.8
pH	2	432 (± 6)	ν	-1198	-1092	-828	-682	-546
			δ	+20.4	+20.6	+21.1	+21.4	+21.5
oH	4	432 (± 6)	ν	-860	-786	-585	-466	-350
			δ	+16.2	+16.5	+17.1	+17.2	+17.2

Tabelle 48. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3rr}$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

[a] bei -50°

[b] über $+20^\circ$ Dublett mit J ca. 8Hz

[c] über $+20^\circ$ Triplett mit J ca. 8Hz

NMR ($\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$ bei $+27^\circ$): 1-H scharf -952, 3-H -378, 4-H +649, 5-H d +517 mit J ca. 7Hz, 6-H t +12 mit J ca. 7Hz, 7-H t +500 mit J ca. 7Hz, 8-H d +70 mit J ca. 7Hz, oH -585, mH +1628, pH -828, ω' +22260Hz.

s. Tab. 48 und Abb. 38.

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}$ (753.5) Ber. C 79.69 H 5.08 N 7.44
 Gef. C 79.42 H 5.10 N 7.46
 Mol.-Masse 740 (osmometr. in Benzol).

1-Naphthylacetaldehyd-dimethylacetal (8ss) wird nach Verfahren A aus der Grignardverbindung ²⁷²⁾ des 1-Chlormethyl-naphthalins ²⁷³⁾ hergestellt. Man erhält 13.5% verunreinigtes Produkt mit Sdp. $92-97^\circ/0.001\text{Torr}$.

NMR (CCl_4): CH_2 d δ 3.24 mit J = 5.5Hz, OCH_3 s 3.18, CH t 4.57 mit J = 5.5Hz, arom. m 7.17 bis 8.05.

(1-Naphthyl)-malondialdehyd (9ss)

Die Formylierung von rohem 8ss liefert nach Verfahren B und Isolierung über die Alkaliphase 33% Dialdehyd 9ss mit Schmp. $188-189^\circ$ (Sublimation bei $90-100^\circ/0.001\text{Torr}$). 9ss gibt mit FeCl_3 -Lösung eine rotviolette Färbung.

IR (KBr): OH breit 3430 und 2650; CH 3045, 2960, 2875; starke Banden bei 1623, 1591, 1581, 1565, 1419, 1388, 1370, 1263, 1248, 1198, 1190, 1145, 778 und 745cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): arom. m δ 7.20 bis 8.0, 1(3)-H s 8.49.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09
 Gef. C 78.65 H 5.19

N-[2-(1-Naphthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (10ss)

Nach Verfahren D ergeben sich aus 9ss 80% 10ss-Hydrogenperchlorat mit Schmp. $214-215^\circ$ (Äthanol).

IR (KBr): NH breit ca. 3200; CH 3050; starke Banden bei 1611, 1568, 1480, 1319, 1292, 1268, 1190, 1122, 1085, 780, 758 und 689cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (448.9) Ber. C 66.89 H 4.72 N 6.24
 Gef. C 66.58 H 4.85 N 6.11

Freie Base 10ss aus dem Hydrogenperchlorat durch Schütteln mit Natronlauge/Methylenchlorid. Schmp. $126-128^\circ$ (roh).

NMR (CDCl_3): arom. m δ 7.05 bis 7.65, 1(3)-H s 8.00.

Bis{N-[2-(1-naphthyl)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilinato-N,N'}
nickel(II) (3ss)

Aus dem 10ss-Hydrogenperchlorat erhält man nach Verfahren E 44% violette Nadeln mit Schmp. 247-248° (dreimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3050; starke Banden bei 1580, 1456, 1440, 1357, 1304, 1293, 1204, 775, 768, 759 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 409nm (log ε 4.50), 357nm (4.41), Schulter bei 520nm (3.67).

NMR (CDCl₃ bei 26.5°): 2-H breit -536, 3-H +527, 4-H d -45 mit J ca. 8Hz, 5-H d +326 mit J ca. 8Hz, 6-H t +427 mit J ca. 8Hz, 7-H d +302 mit J ca. 6Hz, 8-H breit +94, oH sehr breit -595, mH breit +1640, pH -855, α' aufgespalten (1:1) +22870 und +20970Hz. s. Tab. 49 und Abb. 39.

C₅₀H₃₈N₄Ni (753.5) Ber. C 79.69 H 5.08 N 7.44

Gef. C 79.77 H 5.15 N 7.29

Mol.-Masse 724 (osmometr. in Benzol).

15.6 Derivate des Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazons

(2-Phenylhydrazono-propandial-(1,3))

("Benzolazo-malondialdehyd") 9tt

2-Phenylhydrazono-propandial-(1,3) (9tt)

Die Suspension von 2.20g (10mMol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan in 10.5ccm 0.02n Salzsäure wird bei 30-40° eine halbe Std. gerührt; die nun homogene, gelbliche Lösung des Malondialdehyds 9a läßt man abkühlen. Inzwischen hat man 0.93g (10mMol) Anilin im Gemisch aus 2.5ccm konz. Salzsäure und 2.5ccm Wasser mit 0.69g (10mMol) Natriumnitrit in 2ccm Wasser diazotiert. Beim Zutropfen der eiskalten Lösung des Benzoldiazonium-Salzes zum Malondialdehyd hält man durch allmähliches Eintragen von insgesamt 2g Natriumacetat bei p_H 6. Nach sechsstdg. Rühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt: 75% gelbe Kristalle mit Schmp. 117° (Äthanol) (Lit. 274): 110°; 275): 117°; 14): 114-116°).

IR (KBr): NH 3400; CH 3070; Aldehyd 2840, 1665, 1635; starke Banden bei 1597, 1525, 1487, 1460, 1405, 1350, 1318, 1301, 1250, 1195, 955, 837, 817, 806, 762, 733 und 689cm⁻¹.

Signal	rel. Int.	Ligand $\checkmark$ in CDCl_3	$\checkmark$ [Hz] ♢ [ppm]	Temperatur [°C]					
				-50	-49	-43	-31	-30	-19.5
ω'	(1)	480	$\checkmark$	+30890				+28550	
			♢	-379				-381	
ω'	(1)	480	$\checkmark$	+26300				+24940	
			♢	-322				-332	
2-H	1	442	$\checkmark$	-955	-964	-905	-849	-830	-771
		(± 25)	♢	+17.4	+17.6	+17.3	+17.5	+17.3	+17.2
3-H	1	442	$\checkmark$	+556	+547	+550	+547	+546	+544
		(± 25)	♢	-1.4	-1.3	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4
4-H	1 ^{c)}	442	$\checkmark$	-271	-272	-242	-208	-201	-170
		(± 25)	♢	+8.9	+8.9	+8.8	+8.8	+8.7	+8.7
5-H	1 ^{c)}	442	$\checkmark$	+271	+266		+285		+298
		(± 25)	♢	+2.1	+2.2		+2.1		+2.0
6-H	1 ^{d)}	442	$\checkmark$	+430	+425	+428	+427	+430	+429
		(± 25)	♢	+0.1	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2
7-H	1 ^{e)}	442	$\checkmark$	+249	+247		+262		+274
		(± 25)	♢	+2.4	+2.4		+2.4		+2.4
8-H	1 ^{f)}	442	$\checkmark$	-21	-15	0	+10	+30	+35
		(± 25)	♢	+5.8	+5.7	+5.7	+5.8	+5.6	+5.8
mH	2	435	$\checkmark$	+2109	+2040	+2040	+1973	+1960	+1905
		(± 10)	♢	-20.9	-20.1	-20.6	-20.8	-20.7	-20.8
mH	2	435	$\checkmark$	+2013	+1945	+1947	+1889	+1879	+1830
		(± 10)	♢	-19.7	-18.9	-19.4	-19.7	-19.6	-19.8
pH	1	435	$\checkmark$	-1250	-1259	-1202	-1150	-1133	-1086
		(± 10)	♢	+21.0	+21.2	+21.1	+21.5	+21.3	+21.6
pH	1	435	$\checkmark$	-1231	-1238	-1182	-1133	-1114	-1070
		(± 10)	♢	+20.8	+21.0	+20.8	+21.2	+21.0	+21.3
oH	4	435	$\checkmark$			-816	-830	-760	-780
		(± 10)	♢			+16.1	+17.1	+16.2	+17.2

Tabelle 49. Resonanzabsorptionen $\checkmark$ (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen ♢ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes $\underline{3}_{ss}$ in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.

a) in CDCl_3

b) Koaleszenzpunkt

Signal	✓ [Hz]	Temperatur [°C]						
	♢ [ppm]	-19	-16	-12	-9.5	-7.5	-1	+5
α'								
α'								
2-H	✓	-770	-751	-731	-716	-704	-663	-645
	♢	+17.2	+17.1	+17.1	+17.1	+17.0	+16.8	+16.9
3-H	✓	+538	+538	+537	+538	+536	+532	
	♢	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4	
4-H ^{c)}	✓	-168	-159	-148	-140	-134	-115	-100
	♢	+8.7	+8.6	+8.6	+8.6	+8.6	+8.5	+8.4
5-H ^{c)}								
6-H ^{d)}								
7-H ^{e)}								
8-H ^{f)}	✓	+40	+38	+45	+50	+49	+59	
	♢	+5.7	+5.8	+5.8	+5.8	+5.8	+5.8	
mH	✓	+1897	+1879	+1857	+1845	+1832	+1793	+1772
	♢	-20.8	-20.8	-20.8	-20.8	-20.7	-20.7	-20.8
mH	✓	+1822	+1805	+1786	+1774	+1762	+1727	+1708
	♢	-19.7	-19.7	-19.7	-19.7	-19.7	-19.7	-19.8
pH	✓	-1075	-1060	-1042 ^{b)}	-1021	-1009	-969	-954
	♢	+21.5	+21.5	+21.6				
pH	✓	-1067	-1048	-1028 ^{b)}	+21.5	+21.4	+21.4	+21.6
	♢	+21.3	+21.3	+21.4				
oH	✓	-760	-745	-730	-710	-712	-645	-675
	♢	+17.0	+17.0	+17.0	+16.9	+17.0	+16.4	+17.3

Tabelle 49. (Fortsetzung).

c) Dublett mit J ca. 8Hz

d) Triplet mit J ca. 8Hz

e) Dublett mit J ca. 6Hz

f) breit

g) Magnetisches Dipolmoment in B.M.

Signal	ν [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]						
		+21	+24	+26.5 ^{a)}	+27	+30	+59	+70
α'	ν				+22870			+19300
	δ				-376			-361
α'	ν				+20970			+18100
	δ				-344			-338
2-H	ν	-572	-553	-537	-540	-528	-429	-399
	δ	+16.7	+16.5	+16.4	+16.5	+16.4	+16.2	+16.1
3-H	ν	+527		+526	+532		+518	+517
	δ	-1.4		-1.4	-1.5		-1.4	-1.4
4-H ^{c)}	ν	-60	-54	-38	-44	-40	+15	+34
	δ	+8.3	+8.2	+8.0	+8.2	+8.2	+7.9	+7.8
5-H ^{c)}	ν			+327				
	δ			+1.9				
6-H ^{d)}	ν			+426	+432		+427	+428
	δ			+0.3	+0.2		+0.3	+0.3
7-H ^{e)}	ν			+302				
	δ			+2.3				
8-H ^{f)}	ν	+81		+90	+90		+119	+129
	δ	+5.9		+5.9	+5.9		+6.0	+6.0
mH	ν	+1683	+1668 ^{b)}	+1630	+1637	+1630	+1527	+1485
	δ	-20.5	-20.5		-20.2	-20.3	-20.3	-20.1
mH	ν	+1643	+1645 ^{b)}	+1630	+1637	+1630	+1527	+1485
	δ	-19.9	-20.1		-20.2	-20.3	-20.3	-20.1
pH	ν	-882	-876	-860	-862	-842	-741	-713
	δ	+21.7	+21.8	+21.7	+21.8	+21.6	+21.8	+22.0
oH	ν	-622	-579	-570	-600	-578	-481	-478
	δ	+17.4	+16.8	+16.8	+17.4	+17.2	+17.0	+17.5
μ ^{g)}					3.09			

Tabelle 49. (Fortsetzung).

a) in CDCl_3

b) Koaleszenzpunkt

c) Dublett mit J ca. 8Hz

d) Triplet mit J ca. 8Hz

e) Dublett mit J ca. 6Hz

f) breit

g) Magnetisches Dipolmoment in B.M.

Signal	ν [Hz]	Temperatur [°C]						
	δ [ppm]	+72	+75.5	+78	+80	+101	+120	+123
α'	ν	+20120	+20100	+18980 ^{b)}	+19160		+16940	
	δ	-379	-379		-363	-370	-362	
α'	ν	+19000	+18810					
	δ	-357	-354					
2-H	ν				-367	-319	-272	-267
	δ				+16.0	+15.9	+15.7	+15.7
3-H	ν				+516	+510	+507	+503
	δ				-1.5	-1.4	-1.4	-1.4
4-H ^{c)}	ν				+49	+81	+103	+106
	δ				+7.8	+7.5	+7.5	+7.4
5-H ^{c)}								
6-H ^{d)}	ν				+428	+427	+426	+426
	δ				+0.3	+0.3	+0.4	+0.3
7-H ^{e)}								
8-H ^{f)}	ν				+138	+155	+171	+172
	δ				+6.0	+6.0	+6.0	+6.0
mH	ν				+1461	+1393	+1343	+1336
	δ				-20.3	-20.0	-20.0	-20.0
pH	ν				-675	-620	-572	-562
	δ				+21.9	+22.1	+22.1	+22.1
oH	ν				-444	-410	-363	-354
	δ				+17.4	+17.7	+17.5	+17.5
μ g)					2.98			

Tabelle 49. (Fortsetzung).

a) in CDCl_3

b) Koaleszenzpunkt

c) Dublett mit J ca. 8Hz

d) Triplet mit J ca. 8Hz

e) Dublett mit J ca. 6Hz

f) breit

g) Magnetisches Dipolmoment in B.M.

NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 3:1): Arom. m δ 7.42, Aldehyd s 9.58 und s 9.95 (je 1H), NH breit 14.6.

Die beiden Aldehydprotonen sind nicht äquivalent, weil sich wie bei den analogen β -Diketon-Derivaten ²⁷⁶⁾ eine Wasserstoffbrücke zwischen den Phenylhydrazon- und einer der beiden Formylgruppen ausbildet. ¹⁴⁾

2-Phenylhydrazono-1,3-bis(phenylimino)-propan 96 und tautomere Azoform 95 (N-(2-Benzolazo-3-phenylimino-1-propenyl)-anilin)

Der "Benzolazo-malondialdehyd" 9t kondensiert in Äthanol mit zwei Äquivalenten Anilin in einigen Stunden bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen auf dem Dampfbad. Man isoliert 94% gelbe Kristalle. Nach Umlösen aus viel Äthanol schmilzt die Probe bei $109-111^\circ$ (95), erstarrt wieder in roten Kristallen (96) und schmilzt dann bei $117-119^\circ$.

Die rote Form 96 läßt sich ebenfalls aus Äthanol umkristallisieren und zeigt eine IR-Schwingung im CN-Doppelbindungsbereich bei 1638cm^{-1} .

IR (KBr): NH 3500; CH 3080; CN 1638 (stark); starke Absorptionen bei 1615, 1600, 1570, 1535, 1485, 1450, 1330, 1288, 1270, 1165, 985, 763, 748 und 683cm^{-1} .

Die gelbe Azo-Form 95 besitzt ein nahezu identisches IR-Spektrum; die schwache CN-Schwingung geht auf etwas beigemengtes 96 zurück. IR (KBr): NH 3500; CH 3080; CN 1638 (schwach); starke Absorptionen bei 1615, 1595, 1575, 1527, 1482, 1445, 1332, 1265, 1165, 980, 768, 752 und 691cm^{-1} .

NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 4:1): Arom. m δ 7.25, Aldehyd s 8.18 und s 9.08 (je 1H), NH 15.1; schwaches Aldehyd-s bei 8.68 (95).

In Lösung liegen 95 und 96 ungefähr im Verhältnis 1:9 vor.

UV/VIS (Chloroform): 412nm (log ϵ 4.42), 327nm (4.22); (Methanol): 407nm (4.42), 324nm (4.22).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$	(326.4)	Ber.	C 77.27	H 5.56	N 17.17
		Gef.	C 77.48	H 5.46	N 17.30

Das 95/96-Hydrogenperchlorat kristallisiert aus Äthanol in feinen Nadelchen mit Schmp. $169-170^\circ$.

IR (KBr): NH 3440, 3230; CH 3050; starke Banden bei 1652, 1627, 1582, 1348, 1334, 1263, 1188, 1081 (ClO_4), 991, 765, 748 und 681cm^{-1} .

$C_{21}H_{19}N_4]ClO_4$ (426.8) Ber. C 59.09 H 4.49 N 13.13
Gef. C 59.13 H 4.47 N 13.04

2,4,6-Trideuteroanilin-hydrochlorid 277)

Reines Anilin-hydrochlorid, aus Äthanol mit Äther gefällt, wird mit 2.5 Moläquivalenten 99proz. Deuteriumoxid 41 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Eindampfen trocknet man 10 Stdn. im Exsikkator und erhitzt wieder mit 4 Moläquivalenten Deuteriumoxid. Ausbeute quantitativ, Schmp. 197-199°.

Eine mit Natronlauge freigesetzte Anilinprobe ist laut NMR-Spektrum in den o- und p-Stellungen zu 50% deuteriert.

N-[2-Benzolazo-3-(2,4,6-trideuterophenylimino)-1-propenyl]-2,4,6-trideuteroanilin (95, Anilinogruppen deuteriert)

Wie für die nicht deuterierte Verbindung beschrieben setzt man 9tt mit 2,4,6-Trideuteroanilin (aus dem Hydrochlorid mit Natrium-äthylat-Lösung bereitet) zu deuteriertem 95 um; Schmp. 107-109°. IR (KBr): NH 3450; CH 3070; CD 2250; schwache CN 1635; starke Banden bei 1610, 1595, 1565, 1520, 1455, 1330, 1265, 1160, 975, 768 (Intensität verringert), 752 und 690cm⁻¹.

NMR (CCl₄/CDCl₃ 1:1): Arom. m δ 7.30, Aldehyd s 8.23 und s 9.10 (zwei intensitätsgleiche Signale für 96) sowie schwaches s 8.70 (ca. 10% 95), NH 15.22. Die Intensität des arom. m ist von 15 auf 12 zurückgegangen, einer Deuterierung von 50% in den Anilino-gruppen entsprechend.

N-[2-(2,4,6-Trideutero benzolazo)-3-phenylimino-1-propenyl]-anilin (95, Benzolazogruppe deuteriert)

Aus o,p-deuteriertem Anilin-hydrochlorid und der Lösung des Malondialdehyds 9a wird deuterierter "Benzolazo-malondialdehyd" hergestellt, wie bei 9tt beschrieben; Schmp. 114-116°. Die anschließende Umsetzung mit deuteriumfreiem Anilin wie bei 95/96 liefert 60% Rohprodukt mit Schmp. 98-100°.

NMR (CDCl₃): Arom. m δ 7.30, Aldehyd s 8.38 und s 9.23 (je 1H), sowie schwaches s (95) 8.87, NH 15.3.

Bis[N-(2-benzolazo-3-phenylimino-1-propenyl)-anilinato-N,N']
nickel(II) (3tt)

Eine Lösung von 8.4mMol Natriumäthylat in 20ccm absol. Äthanol wird auf 2.0g (6.14mMol) Dianilgemisch 95/96 gegossen und nach Zugabe von 1.68g (6.70mMol) Nickelacetat (4 Kristallwasser) zwei Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Man saugt ab, wäscht zweimal mit Äthanol, viermal mit Wasser, dreimal mit 5proz. Essigsäure, dreimal mit Wasser und erneut mit Äthanol. Blauschwarz schimmernde Nadeln, Rohausbeute 80%.

Nach zweimaligem Umlösen aus absol. Essigester enthält das Präparat 0.5Mol Lösungsmittel und schmilzt nach Aufschäumen (ca. 130°) bei 235-236°. (Präparat 3tt)

IR (KBr): CH 3050, 3015; Essigester schwach bei 1728; starke Banden bei 1615, 1578, 1540, 1467, 1391, 1322, 1306, 1293, 1240, 1201, 1160, 1141, 1015, 758 und 687cm⁻¹.

NMR: s. Tabelle 50 und Abb. 44a.

Unmittelbar nach dem Lösen liegen zwei isomere Komplexe 97a und 98b ungefähr im Konzentrationsverhältnis 1:2 vor, das von Probe zu Probe etwas schwankt. Im Laufe eines Jahres verschwindet 98b sehr langsam; die Lösung enthält dann 97a und einen unbekannten Komplex.

$C_{42}H_{34}N_8Ni]0.5(C_4H_8O_2)$ (Formelgewicht 753.5)

Ber. C 70.13 H 5.08 N 14.87

Gef. C 69.70 H 5.06 N 14.98

Magnetisches Dipolmoment: +28° 3.25 B.M.
+29° 3.27
+57.5° 3.23

Erst bei 130° unter Vakuum wird das Präparat 3tt frei von Essigester erhalten; Schmp. 234-236°.

IR (KBr): Identisch mit vorstehendem Spektrum, jedoch ohne Essigesterbande.

NMR: s. Tab. 50 und Abb. 44a.

UV/VIS (Dioxan): 400nm (log ε 4.70), 325nm (4.52), Schulter bei 630nm (3.16).

$C_{42}H_{34}N_8Ni$ (709.5) Ber. C 71.10 H 4.83 N 15.80

Gef. C 70.91 H 5.06 N 15.75

Mol.-Masse 705 (osmometr. in Benzol).

Bis{N-[2-benzolazo-3-(2,4,6-trideuterophenylimino)-1-propenyl]-
(2,4,6-trideuteroanilinato)-N,N']}nickel(II) (3tt, deuteriert
in den Anilinogruppen)

Wie bei 3tt beschrieben, erhält man den Komplex aus dem Dianil-
gemisch 95/96, das zu 50% in den o- und p-Stellungen der Anilino-
gruppen deuteriert ist. Schmp. 234-236° (Essigester).

NMR: s. Tab. 50 und Abb. 44d.

Bis{N-[2-(2,4,6-trideutero benzolazo)-3-phenylimino-1-propenyl]-
anilinato-N,N']}nickel(II) (3tt, deuteriert in der Benzolazo-
gruppe)

Darstellung wie oben aus dem Dianilgemisch 95/96, das zu 50% in
den o- und p-Stellungen der Benzolazogruppe deuteriert ist; Aus-
beute 77%. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester isoliert
man ein solvenshaltiges Präparat mit Schmp. und Mischschmp. mit
dem deuteriumfreien Komplex bei 229-231°.

NMR: s. Tab. 50 und Abb. 44c.

Legende zu Tab. 50:

- a) Sofort nach dem Lösen liegen die Isomeren a und b im Konzen-
trationsverhältnis 1:2 vor; die Spalte relative Intensität
(rel. Int.) ist aufgeschlüsselt in Protonenzahl mal relative
Konzentration. A = Benzolazoligand, F = phenyliminomethyl-sub-
stituierter Ligand, C = Substituent an Position 3, N = Substi-
tuent an Position 5 (Anilinorest), NN = Substituent an Positi-
on 1 des Chelatrings.
- b) Deuteriert im Benzolazo-Substituenten
- c) Umgerechnet von 100MHz auf 60MHz
- d) Deuteriert im Anilino-Substituenten
- e) Dublett mit J ca. 6 bis 8Hz
- f) Intensität halbiert
- g) Triplet mit J ca. 6 bis 8Hz
- h) Signal wegen Deuterierung verschärft

Signal ^{a)}	rel. Int. a)	Ligand v in CDCl ₃	v [Hz] δ [ppm]	Temperatur [°C]							
				-49	-35	-30	-25	-19	-19 ^{b)}	-14	+27
bF ^{a)}	(≅ 1x2)	520 (±30)	v δ	+37800 -467	+35300 -473	+34700 -474	+33900 -484	+27300 -449			
bA ^{a)}	(2x2)	520 (±30)	v δ	+30200 -372	+28100 -375	+27300 -371	+27000 -384	+23500 -386			
aA ^{a)}	(4x1)	520 (±30)	v δ	+28300 -348	+26400 -352	+26100 -355	+25500 -362	+22500 -369			
aA ^{c)}	4x1	435 (±7)	v δ	-825 +15.8	-745 +15.7	-686 ^{e)} +15.2	-677 +15.4	-653 ^{e)} +15.5	-650 ^{e,f)} +15.4	-635 ^{e)} +15.5	-465 ^{e)} +15.1
bA ^{c)}	2x2	435 (±7)	v δ	-804 +15.5	-725 +15.4	-666 ^{e)} +15.0	-669 +15.3	-634 ^{e)} +15.2	-632 ^{e,f)} +15.2	-617 ^{e)} +15.2	-450 ^{e)} +14.8
aA ^{c)}	2x1	435 (±7)	v δ	-772 +15.1	-695 +15.0	-638 +14.6	-628 +14.7	-608 +14.8	-606 ^{f)} +14.8	-584 ^{g)} +14.8	-432 +14.5
bA ^{c)}	1x2	435 (±7)	v δ	-730 +14.6	-660 +14.6	-606 ^{g)} +14.1	-598 +14.3	-577 +14.4	-576 ^{f)} +14.4	-552 ^{g)} +14.3	-405 ^{g)} +14.1
bF ^{c)}	2x2	435 (±7)	v δ	-364 +10.0	-320 +10.0	-287 ^{e)} +9.8	-280 +9.9	-262 ^{e)} +9.9	-263 ^{e)} +9.9	-249 ^{e)} +9.9	-147 ^{e)} +9.8
bF ^{c)}	1x2	435 (±7)	v δ	-211 ^{g)} +8.1	-178 +8.2	-147 ^{g)} +7.9	-142 ^{g)} +8.0	-130 +8.0	-130 ^{g)} +8.0	-115 ^{g)} +8.0	-38 +7.9
aA ^{c)}	4x1	435 (±7)	v δ	+664 -2.9	+667 -3.1	+646 -2.9	+645 ^{g)} -2.9	+650 ^{g)} -3.1	+643 ^{h)} -3.0	+638 ^{g)} -2.9	+598 ^{g)} -2.7
bA ^{c)}	2x2	435 (±7)	v δ	+638 -2.5	+636 -2.7	+621 ^{g)} -2.5	+621 ^{g)} -2.6	+625 ^{g)} -2.7	+625 ^{e)} -2.7	+615 ^{g)} -2.6	+598 ^{g)} -2.7

Tabelle 50. Resonanzabsorptionen v (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen δ (in ppm gegen den freien Liganden) des Präparats 3tt in Cl₂CD-CDCl₂.

Signal	a)	Temperatur [°C]										
		+28.5	+30 ^{c)}	+55.5	+56 ^{d)}	+56.5	+57 ^{b)}	+82	+89	+105	+117	+121
bFα'	✓	+28800		+25000	+25000	+25000		+23200	+22700		+117	+121
	♂	-477		-450	-450	-452		-450	-449			-456
oAα'	✓	+23300		+19650	+19600	+19600		+19200	+18600			+17900
	♂	-384		-351	-351	-352		-371	-366			-383
aAα'	✓	+22400		+19650	+19600	+19600		+19200	+18600			+17400
	♂	-369		-351	-351	-352		-371	-366			-372
	✓	-449 ^{e)}	-444 ^{e)}	-358 ^{e)}	-360 ^{e)}	-355 ^{e)}	-359 ^{e,f)}	-284 ^{e)}	-264	-237	-205	-196
aAoC	♂	+14.9	+14.9	+14.6	+14.6	+14.6	+14.7	+14.3	+14.2	+14.2	+14.0	+13.9
	✓	-435 ^{e)}	-430 ^{e)}	-346 ^{e)}	-349 ^{e)}	-344 ^{e)}	-346 ^{e,f)}	-275 ^{e)}	-254	-228	-196	-188
bAoC	♂	+14.7	+14.7	+14.3	+14.4	+14.4	+14.4	+14.1	+13.9	+14.0	+13.8	+13.7
	✓	-414 ^{g)}	-411	-329 ^{g)}	-329 ^{g)}	-323 ^{g)}	-330 ^{f,g)}	-257 ^{g)}	-238	-211	-175	-163 ^{g)}
aApC	♂	+14.3	+14.3	+14.0	+14.1	+14.0	+14.1	+13.7	+13.6	+13.7	+13.3	+13.2
	✓	-388 ^{g)}	-385 ^{g)}	-307 ^{g)}	-307 ^{g)}	-302 ^{g)}	-308 ^{f,g)}	-238 ^{g)}	-216	-192	-165	-155 ^{g)}
bApC	♂	+13.9	+13.9	+13.6	+13.7	+13.6	+13.7	+13.4	+13.2	+13.3	+13.1	+13.0
	✓	-140 ^{e)}	-134 ^{e)}	-81 ^{e)}	-81 ^{e,f)}	-82 ^{e)}	-81 ^{e)}	-40 ^{e)}	-24 ^{e)}	-10 ^{e)}	+10	+16 ^{e)}
bFoC	♂	+9.7	+9.6	+9.5	+9.5	+9.5	+9.5	+9.4	+9.3	+9.4	+9.3	+9.2
	✓	-26 ^{g)}	-21 ^{g)}	+20 ^{g)}	+20 ^{f,g)}	+19 ^{g)}	+19 ^{g)}	+54	+79			
bFpC	♂	+7.8	+7.7	+7.6	+7.6	+7.7	+7.7	+7.6	+7.5	+7.5		
	✓	+612 ^{g)}	+609 ^{g)}	+597 ^{g)}	+596 ^{g)}	+590 ^{g)}	+596 ^{e)}	+578 ^{g)}	+576 ^{g)}	+568 ^{g)}	+572	+560 ^{g)}
aAmC	♂	-3.0	-2.9	-3.0	-3.0	-2.9	-3.0	-2.8	-2.9	-2.8	-3.0	-2.8
	✓	+592 ^{g)}	+590 ^{g)}	+580 ^{g)}	+580 ^{g)}	+574 ^{g)}	+579 ^{e)}	+562 ^{g)}	+560 ^{g)}	+553 ^{g)}	+558	+552
bAmC	♂	-2.6	-2.6	-2.7	-2.7	-2.6	-2.7	-2.5	-2.5	-2.5	-2.7	-2.6

Tabelle 50. (Fortsetzung)

Signal a)	rel. Int. a)	Ligand v in CDCl ₃	ν [Hz] δ [ppm]	-49	-35	-30	-25	-19	-19 ^{b)}	-14	+7
bFmC	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+554	+559	+546	+544 ^{g)}	+554 ^{g)}	+552 ^{g)}	+542 ^{g)}	
bF3	1x2	520 (± 30)	$\checkmark$	-1.5	-1.65	-1.5	-1.5	-1.7	-1.7	-1.6	
aAmN	8x1	435 (± 7)	$\checkmark$	+17.9							
bAmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+1858	+1790	+1740	+1727	+1705	+1699	+1675	+1519
bAmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-17.8	-18.0	-17.7	-17.9	-18.0	-18.0	-18.0	-18.2
bAmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+1833	+1818	+1760	+1750	+1730	+1725	+1700	+1542
bAmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-17.5	-18.4	-18.0	-18.2	-18.4	-18.3	-18.3	-18.6
bFmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+1900							
bFmN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-18.4							
bFmNN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+2068	+1990	+1923	+1906	+1881	+1875	+1850	+1666
aApN	4x1	435 (± 7)	$\checkmark$	-20.5	-20.7	-20.2	-20.4	-20.5	-20.5	-20.5	-20.7
bApN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+2017	+1944	+1882	+1866	+1845	+1836	+1810	+1643
bApN	2x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-19.8	-20.1	-19.7	-19.8	-20.0	-19.9	-19.9	-20.3
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-1084	-1013	-962	-939	-927	-924	-905	-687
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+19.0	+19.3	+19.0	+19.1	+19.3	+19.3	+19.4	+18.8
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-971	-936	-888	-868	-855	-850	-838	-608
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+17.6	+18.2	+18.0	+18.1	+18.3	+18.3	+18.4	+17.5
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-1001	-936	-888	-868	-855	-850	-838	-687
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+18.0	+18.2	+18.0	+18.1	+18.3	+18.3	+18.4	+18.8
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	-523	-488	-454	-448	-437	-436 ^{f)}	-422	-330
bFpN	1x2	435 (± 7)	$\checkmark$	+12.0	+12.3	+12.1	+12.2	+12.4	+12.4	+12.4	+12.8

Tabelle 50. (Fortsetzung)

Signal a)	Temperatur [°C]										
	+28.5	+30 ^{c)}	+55.5	+56 ^{d)}	+56.5	+57 ^{b)}	+82	+89	+105	+117	+121
✓ bFmC	+530 ^{g)} -1.6 -460 +16.5 +1494 ^{e)} -17.9 +1520 ^{e)} -18.3 +1640 ^{e)} -20.3 +1620 ^{e)} -20.0 -676 +18.7 -595 +17.4 -666 +18.6 -322 +12.8	+530 -1.6 -460 +16.6 +1485 -17.8 +1510 -18.2 +1630 -20.3 +1608 -19.9 -676 +18.8 -595 +17.5 -665 +18.6 -319 +12.8	+525 ^{g)} -1.7 -402 +16.9 +1401 ^{e)} -17.7 +1425 ^{e)} -18.2 +1533 ^{e)} -20.2 +1518 ^{e)} -19.9 -596 +18.9 -524 +17.6 -582 +18.7 -269 +12.9	+526 ^{h)} -1.7 -400 +16.9 +1397 ^{h)} -17.7 +1420 ^{h)} -18.1 +1528 ^{h)} -20.1 +1515 ^{e)} -19.9 -596 +19.0 -523 +17.6 -580 +18.7 -269 +13.0	+518 ^{g)} -1.5 -400 +17.0 +1400 ^{e)} -17.8 +1424 -18.2 +1532 ^{e)} -20.2 +1515 ^{e)} -19.9 -589 +18.9 -514 +17.5 -573 +18.6 -265 +12.9	+524 ^{g)} -1.6 -405 +17.1 +1402 ^{e)} -17.8 +1425 ^{e)} -18.3 +1532 ^{e)} -20.2 +1513 ^{h)} -19.9 -598 +19.1 -523 +17.7 -580 +18.7 -270 ^{f)} +13.0	+512 ^{g)} -1.5 -346 +17.2 +1328 -17.7 +1350 -18.2 +1448 -19.9 -520 +19.0 -453 +17.6 -505 +18.7 -220 +13.0	+510 ^{g)} -1.5 -337 +17.4 +1302 -17.6 +1323 -18.0 +1417 -19.6 -502 +19.0 -439 +17.7 -488 +18.7 -209 +13.0	+507 ^{g)} -1.5 -312 +17.6 +1277 -17.8 +1298 -18.2 +1388 -20.1 -20.0 -474 +19.2 -408 +17.8 -459 +18.9 -160 +12.6	+512 -1.7 -294 +17.8 +1249 -17.8 +1268 -18.2 +1353 -20.0 -451 +19.3 -390 +18.0 -429 +18.8 -160 +12.6	+503 -1.5 -300 +18.1 +1240 ^{e)} -17.7 +1260 -18.2 +1345 -20.1 -19.7 -439 +19.3 -376 +17.9 -420 +18.8 -160 +12.6

Tabelle 50. (Fortsetzung)

1-Phenylimino-2-phenylhydrazono-propanal-(3) (99)

Die Lösung von 2.00g (11.4mmol) 9t und 1.00ccm (11mmol) Anilin in 15ccm absol. Äthanol wird eine Std. auf dem Dampfbad erhitzt und anschließend in Methylenchlorid durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge von restlichem 9t befreit. Der schwarze, ölige Rückstand enthält laut NMR-Spektrum Spuren von 95 und 96. Rohausbeute 79%. Die Destillation bei 170-185° (Badtemperatur)/0.06Torr liefert ein rotes, zähes Öl, das langsam zu orangegelben Kristallen erstarrt. Schmp. schleppend 62-66° mit Klarpunkt bei 68°.

NMR (CCl₄): Arom. m δ 7.26, 1-H d 8.56 mit J = 1.3Hz (s bei Bestrahlung von NH 15.2), Aldehyd scharfes s 9.48, NH breit 15.2. Abweichend von allen früher untersuchten Dianilen tritt im NMR-Spektrum des "Monoanils" 99 eine schwache Kopplung von 1-H mit NH auf, wie das Doppelresonanzexperiment zeigt.

IR (KBr): NH ca. 3300; CH 3050, 3020; Aldehyd 2797 und 1672; starke Banden bei 1609, 1593, 1576, 1531, 1348, 1280, 982, 837, 760, 750, 730 und 681cm⁻¹.

IR (CCl₄): NH (schwach) 3345 und ca. 3000 (breit); CH 3060, 3030; Aldehyd 2818 und 1683cm⁻¹.

C₁₅H₁₃N₃O (251.3) Ber. C 71.69 H 5.22 N 16.72

Gef. C 72.11 H 5.25 N 17.05

Bis[N-(2-formyl-3-phenylimino-3-azapropen-(1-yl)-anilinato-N,N')]nickel(II) (100)

Aus dem Liganden 99 erhält man den Komplex 100 mit 86% Rohausbeute. Zur Reinigung fällt man aus 1,2-Dichlorbenzol mit viel absol. Essigester: Blauschwarz schimmernde Nadelbüschel mit Schmp. 279.5-280° Zersetzung.

IR (KBr): CH 3050, 3020; Aldehyd 2805 und 1673; starke Banden bei 1540, 1418, 1333, 1312, 1290, 1257, 1178, 1012, 757, 728 und 688cm⁻¹.

IR (Tetrachloräthan): Aldehyd-CO-Banden bei

-37°: 1650cm ⁻¹	} mit gleichbleibender Intensität
+30°: 1660	
+100°: 1668	

C₃₀H₂₄N₆O₂Ni (559.3) Ber. C 64.42 H 4.33 N 15.03

Gef. C 64.54 H 4.28 N 15.02

Gleichgewichtskonstanten K_{dia/para} (Temp. °C): 1.62 (-50°), 0.73 (-28°), 0.089 (+54.5°), 0.065 (+81°), 0.054 (+100°) und 0.043(+115°).

Signal	rel. Int.	Ligand ν in CCl_4	ν [Hz] μ [ppm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] -50 -29 -28	+26[a]	+26[a]
α'		509	ν μ	+37647 -463	+34330 -462	+26657 -437
β	1	563	ν μ	-973 +19.2	-802 +18.6	-400 +16.1
mN	2	431 (± 8)	ν μ	+2002 -19.6	+1862 -19.5	+1508 -18.0
mNN	2	431 (± 8)	ν μ	+1852 -17.7	+1731 -17.7	+1424 -16.6
pN	1	431 (± 8)	ν μ	-1024 +18.2	-918 +18.4	-622 +17.6
pNN	1	431 (± 8)	ν μ	-280 +8.9	-237 +9.1	-76 +8.5
ON		431 (± 8)	ν μ	-864 +16.2	-757 +16.2	-508 +15.7
ONN		431 (± 8)	ν μ	ca. -240 +9.2		+15.5
μ [e]						

ca. 2.2

Tabelle 51. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen μ (in ppm gegen den freien Liganden) des Komplexes 100 in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$.
[a] alle Signale sehr stark verbreitert [c] Triplett mit $J = 6\text{ Hz}$ [e] Magnetisches Dipolmoment in B.M.
[b] Dublett mit $J = 5\text{ Hz}$ [d] Triplett mit $J = 7\text{ Hz}$

Signal	v [Hz]		+26.5 [a]		+54.5		+80.5		Temperatur [°C]		+100		+114.5		+115	
	v	h	[ppm]													
α	v						+23270		+23605						+21412	
	h						-450		-457						-454	
β	v				-372		-267		-184		-136		-104		-104	
	h				+15.7		+15.2		+14.8		+14.6		+14.5		+14.5	
mN	v				+1529		+1411		+1353		+1324 [b]		+1292		+1296 [b]	
	h				-18.4		-18.0		-18.2		-18.5		-18.7		-18.8	
mNN	v				+1423		+1336		+1282		+1293		+1228		+1234 [b]	
	h				-16.6		-16.6		-16.8		-17.1		-17.3		-17.4	
pN	v				-568		-523		-483		-486		-425		-429 [c]	
	h				+16.7		+17.5		+18.1		+18.2		+18.6		+18.7	
pNN	v				-83				-44		-47		-24 [d]		-25 [c]	
	h				+8.6				+9.4		+9.5		+9.9		+9.9	
oN	v				-492		-418		-388		-389		-334		-339	
	h				+15.5		+15.6		+16.2		+16.2		+16.4		+16.7	
oNN	v						ca. -68		ca. -63		ca. -30				ca. -30	
	h						+9.9		+9.8		+9.6				+10.0	
μ [e]			2.92		2.98		2.80 [f]		2.75							
			2.69													

Tabelle 51. (Fortsetzung)

[f] bei +82°

Literaturverzeichnis

- 1) W.C. Dickinson, Phys. Rev. 81, 717 (1951)
- 2) N. Bloembergen und W.C. Dickinson, Phys. Rev. 79, 179 (1950)
- 3) W.D. Phillips, C.E. Looney und C.K. Ikeda, J. Chem. Phys. 27, 1435 (1957)
- 4) R.S. Milner und L. Pratt, Disc. Faraday Soc. 34, 88 (1962)
- 5a) F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967
- b) A. Carrington und A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1967, S. 221
- 6) Übersichten :
 - a) G.N. LaMar, W.De W. Horrocks und R.H. Holm, NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York and London 1973
 - b) D.R. Eaton und W.D. Phillips, in J.S. Waugh (Hrsg.), Adv. Magn. Resonance 1, 103 (1965)
- 7a) H.M. McConnell und C.H. Holm, J. Chem. Phys. 27, 314 (1957)
- b) W.D. Phillips und R.E. Benson, J. Chem. Phys. 33, 607 (1960)
- c) R.H. Holm, A. Chakravorty und G.O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 85, 821 (1963) und 86, 379 (1964)
- 8) Z. Arnold und F. Šorm, Chem. Listy 51, 1082 (1957); C.A. 51, 13761i (1957); und Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 452 (1958)
- 9a) L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3664 (1903)
- b) W. Dieckmann und L. Platz, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4638 (1904)
- c) F.C. Uhle und W.A. Jacobs, J. Org. Chem. 10, 76 (1945)
- 10) N.M. Tsybina, V.G. Vinokurov, T.V. Protopopova und A.P. Skoldinov, Zh. Obshch. Khim. 36, 1372 (1966) und J. Gen. Chem. USSR 36, 1383 (1966); C.A. 66, 81970d (1967)
- 11a) C.L. Honeybourne und G.A. Webb, Chem. Commun. 1968, 739
- b) C.P. Richards und G.A. Webb, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3459 (1969)
- 12) H.B. Hill und C.R. Sanger, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1906 (1882)
- 13a) R. Lespieau, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 133, 538 (1901)
- b) J. Grard, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 187 (1930)
- 14) C. Reichardt und W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1065 (1970)

- 15a) H. Rupe und E. Knup, *Helv. chim. Acta* 10, 299 (1927)
b) H. Rupe und A. Huber, *Helv. chim. Acta* 10, 846 (1927)
- 16) L. Panizzi, *Gazz. chim. ital.* 76, 56 (1946) und 77, 283 (1947)
- 17) P. Pino, *Gazz. chim. ital.* 80, 768 (1950)
- 18) J. Kučera und Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 3792 (1967)
- 19) Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 26, 3051 (1961)
- 20) A.E. Tschitschibabin, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 37, 186 (1904), vergl. *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 243, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965
- 21) F. Bodroux, *Bull. Soc. chim. France* [3] 31, 585 (1904) vergl. *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 243, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965
- 22) D.W. Copenhaver, *Amer. Pat.* 2 527 533; C.1951 II, 1812 und *Japan. Pat.* 9128; C.A. 54, P 5474g (1960)
- 23) P. Zeller, F. Bader, H. Lindlar, M. Montavon, P. Müller, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saney, S.F. Schaeren, U. Schwieter, K. Stricker, R. Tamm, P. Zürcher und O. Isler, *Helv. chim. Acta* 42, 844 (1959)
- 24) V.T. Klimko und A.P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* 29, 4027 (1959); C.A. 54, 20870a (1960)
- 25) F.G. Young, *Amer. Pat.* 2 556 312; C.A. 46, 1031 (1952)
- 26) C.A. Yanofskaya, S.S. Yufit und V.F. Kucherov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1960, 1246; C.A. 54, 24452g (1960)
- 27) H. Baganz und K. Praefcke, *Chem. Ber.* 96, 2661 (1963)
- 28) V.T. Klimko, N.E. Chupriyanova und A.P. Skoldinov, *Zh. Org. Khim.* 3, 2145 (1967); C.A. 68, 68413w (1968)
- 29) B. Eistert und F. Haupter, *Chem. Ber.* 92, 1921 (1959)
- 30) W.E. Parham und J. Heberling, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1175 (1955)
- 31) C. Reichardt und E.U. Würthwein, *Synthesis* 1973, 604
- 32) C. Reichardt und K. Schagerer, *Angew. Chem.* 85, 346 (1973)
- 33) J.W. Cornforth, E. Fawaz, L.J. Goldsworthy und R. Robinson, *J. Chem. Soc. [London]* 1949, 1549
- 34) C. Reichardt und K. Halbritter, *Chem. Ber.* 104, 822 (1971)

- 35) M. Yanagita und R. Futaki, J. Pharm. Soc. Japan 72, 236 (1952)
- 36) R. Knorr, Habilitationsschrift, Universität München 1974
- 37) W.J. Barry, F.L. Finar und E.F. Mooney, Spectrochim. Acta 21, 1095 (1965)
- 38) R. Hüttel, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1825 (1941)
- 39) M.M. Osman, Helv. chim. Acta 55, 239 (1972)
- 40) Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 2993 (1962)
- 41) W.O. George und V.G. Mansell, J. Chem. Soc.[London] 1968B, 132
- 42) K. Feldmann, E. Daltrozso und G. Scheibe, Z. Naturforsch. 22b, 722 (1967)
- 43) H.H. Limbach und W. Seiffert, Tetrahedron Letters [London] 1972, 371
- 44) J.E. Parks und R.H. Holm, Inorg. Chem. 7, 1408 (1968)
- 45) N.S. Gill und R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. [London] 1959, 3997
- 46) D.F. Evans, J. Chem. Soc. [London] 1959, 2003
- 47) S.G. McGeachin, Canad. J. Chem. 46, 1903 (1968)
- 48) R.H. Holm und M.J. O'Connor, Progr. in Inorg. Chem. 14, 241 (1971)
- 49) C.L. Honeybourne und G.A. Webb, Chem. Phys. Lett. 2, 426 (1968)
- 50a) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971);
- b) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969)
- 51) R.S. Drago, J.I. Zink, R.M. Richmann und W.D. Perry, J. Chem. Educ. 51, 371 (1974)
- 52) N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 27, 595 (1957)
- 53) R.J. Fitzgerald und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2523 (1968)
- 54) H.M. McConnell und D.B. Chesnut, J. Chem. Phys. 27, 984 (1957)
- 55) A.D. McLachlan, H.D. Dearman und R. Lefebvre, J. Chem. Phys. 33, 65 (1960)
- 56) H.M. McConnell und R.E. Robertson, J. Chem. Phys. 29, 1361 (1958)
- 57a) J.P. Jesson, J. Chem. Phys. 47, 579 (1967)
- b) R.J. Kurland und B.R. McGarvey, J. Magn. Resonance 2, 286 (1970)

- 57c) B.R. McGarvey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1103 (1972)
- 58) G.N. LaMar, J.P. Jesson und P. Meakin, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1286 (1971)
- 59a) Lit. 6a und zwar S. 146
- b) W.DeW. Horrocks und D.DeW. Hall, Coord. Chem. Rev. 6, 147 (1971)
- 60) G.N. LaMar, J. Chem. Phys. 41, 2992 (1964) und 43, 235 (1965)
- 61) T. Yonezawa, I. Morishima und Y. Ohmori, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1267 (1970)
- 62) M. Gerloch und R.C. Slade, J. Chem. Soc. [London] 1969A, 1022
- 63) W.DeW. Horrocks und E.S. Greenberg, Inorg. Chem. 10, 2190 (1971)
- 64) C. Benelli, I. Bertini und D. Gatteschi, J. Chem. Soc. [London], Dalton Trans. , 661 (1972)
- 65) Lit. 6a und zwar Kapitel 4
- 66) Lit. 6a und zwar S. 490
- 67) C.L. Honeybourne, Chem. Phys. Lett. 8, 493 (1971)
- 68) S.I. Weissman, J. Chem. Phys. 23, 890 (1956)
- 69) H.M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 764 (1956)
- 70) R. Bersohn, J. Chem. Phys. 24, 1066 (1956)
- 71) H.S. Jarret, J. Chem. Phys. 25, 1289 (1956)
- 72) W.L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 73) V.A. Crawford und C.A. Coulson, J. Chem. Soc. [London] 1953, 2052
- 74) D.B. Chesnut, J. Chem. Phys. 29, 43 (1958)
- 75) J.P. Colpa und E. DeBoer, Mol. Phys. 7, 333 (1964)
- 76) J.P. Colpa, E. DeBoer, D. Lazdins und M. Karplus, J. Chem. Phys. 47, 3098 (1967)
- 77) I. Morishima, K. Okada, M. Ohashi und T. Yonezawa, Chem. Commun. 1971, 33
- 78) D. Doddrell und J.D. Roberts, J. Amer. Soc. 92, 4484, 5255 und 6839 (1970)
- 79) W.D. Perry und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2183 (1971)
- 80) J.P. Jesson, J. Chem. Phys. 45, 1049 (1966); s. auch Lit. 58

- 81) C. Heller und H.M. McConnell, J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960)
- 82) J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)
- 83) F.C. Adam und F.W. King, J. Chem. Phys. 58, 2446 (1973)
- 84) J.P. Lowe, in A. Streitwieser und R.W. Taft (Hrsg.), Progr. Phys. Org. Chem. 6, 1 (1968)
- 85) E.W. Stone und A.H. Maki, J. Chem. Phys. 37, 1326 (1962) und 38, 1254 (1963)
- 86a) R.W. Fessenden und R.H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963)
b) R.W. Fessenden, J. chim. phys. 61, 1570 (1964)
- 87) N.L. Bauld, J.D. McDermed, C.E. Hudson, Y.S. Rim, J. Zoeller, R.D. Gordon und J.S. Hyde, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6666 (1969)
- 88) P.J. Krusic und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 93, 846 (1971)
- 89) P.J. Krusic, P. Meakin und J.P. Jesson, J. Phys. Chem. 75, 3438 (1971)
- 90) R. Knorr, Universität München, unveröffentlicht
- 91) E.B. Wilson, Chem. Soc. Reviews 1, 293 (1972)
- 92) H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke und P. Windling, Z. Naturforsch. 22a, 940 (1967)
- 93) A.P. Dempster, D.B. Powell und N. Sheppard, Spectrochim. Acta 28A, 373 (1972)
- 94) A. Weiß, Dissertation, Universität München, voraussichtlich 1975
- 95) W.J. Hehre, L. Radom und J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1496 (1972)
- 96) R.K. Harris und M. Thorley, J. Mol. Spectroscopy 42, 407 (1972)
- 97) L. Verdonck, G.P. Van der Kelen und Z. Eeckhaut, Spectrochim. Acta 29A, 813 (1973)
- 98) A. Carrington und P.F. Todd, Mol. Phys. 8, 299 (1964)
- 99) F. Gerson, G. Moshuk und M. Schwyzer, Helv. chim. Acta 54, 361 (1971)
- 100) J.M.A. Baas und B.M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 90, 1081 (1971)

- 101) R.J. Ouelette, B.K. Sinha, J. Stolfo, C. Levin und S. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7145 (1970)
- 102) V.F. Bereznitskaya, A.I. Kitaigorodskii, V.M. Kozhin, I.E. Kozlova und K.V. Mirskaya, Russ. J. Phys. Chem. 46, 1431 (1972)
- 103) K.K. Chiu, H.H. Huang und L.H.L. Chia, J. Chem. Soc. [London], Perkin Trans. II, 286 (1972)
- 104) T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2437 (1969) und J. Chem. Phys. 51, 669 (1969)
- 105) Y. Ellinger, A. Rassat, R. Subra, G. Berthier und P. Millié, Chem. Phys. Lett. 11, 362 (1971)
- 106) L.M. Stock und M.R. Wasielewski, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2743 (1973)
- 107) R. Knorr, Universität München, unveröffentlichte Rechnungen
- 108) N.L. Allinger und M.T. Tribble, Tetrahedron Letters [London] 1971, 3259
- 109) A. Mannschreck und L. Ernst, Chem. Ber. 104, 228 (1971)
- 110) M.D. Sevilla und G. Vincow, J. Phys. Chem. 72, 3647 (1968)
- 111) A. Camerman, L.J. Jensen und A.T. Balaban, Acta Crystallogr. 25B, 2623 (1969)
- 112) C.A. Bear, D. Hall, J.M. Waters und T.N. Waters, J. Chem. Soc. [London], Perkin Trans. II, 314 (1973)
- 113) L. Lunazzi, A. Mangini, G. Placucci und C. Vincenzi, J. Chem. Soc. [London], Perkin Trans. I, 2418 (1972)
- 114) K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974)
- 115) J.A. Pople und D.L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968)
- 116) A. Calder, A.R. Forrester, J.W. Emsley, G.R. Luckhurst und R.A. Storey, Mol. Phys. 18, 481 (1970)
- 117) A. Carrington und I.P.C. Smith, Mol. Phys. 9, 137 (1965)
- 118) I. Fischer-Hjalmars, Tetrahedron [London] 19, 1805 (1963)
- 119) T.H. Goodwin und D.A. Morton-Blake, Theoret. chim. Acta [Berlin] 1, 458 (1963)
- 120) A. Iwamura und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5379 (1968)
- 121) A. Golebiewski und A. Parczewski, Z. Naturforsch. 25a, 1710 (1970)

- 122) W.G. Laidlaw und B.F. Flewwelling, *Canad. J. Chem.* 48, 2158 (1970)
- 123) G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli und M. Simonetta, *Mol. Phys.* 15, 339 (1968)
- 124) G.B. Robertson, *Nature* 191, 593 (1961) und 192, 1026 (1961)
- 125) J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 14, 1135 (1961)
- 126) A. Hargreaves und S.H. Rizvi, *Acta Crystallogr.* 15, 365 (1962)
- 127) J.Y.H. Chan, C.G. LeFèvre und R.J.W. LeFèvre, *J. Chem. Soc. [London]* 1959, 2666
- 128) C.L. Cheng, D.S.N. Murthy und G.L.D. Ritchie, *J. Chem. Soc. [London]*, *Faraday Trans. II*, 1679 (1972)
- 129) P. Nanni und A. Pontoglio, *Rend. Accad. Naz.* 40, 2045 (1969); *C.A.* 77, 139045b (1972)
- 130) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 1340 (1959)
- 131) E.D. Schmid und B. Brosa, *J. Chem. Phys.* 56, 6267 (1972)
- 132) R.E. Mayo und J.H. Goldstein, *Mol. Phys.* 10, 301 (1966)
- 133) A. D'Annibale, L. Lunnazzi, A.C. Boicelli und D. Macciantelli, *J. Chem. Soc. [London]*, *Perkin Trans. II*, 1396 (1973)
- 134) A. Uanue und P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 1640
- 135) J.P. Maier und D.W. Turner, *Disc. Faraday Soc.* 54, 149 (1972)
- 136) O. Bastiansen, *Acta chim. Scand.* 3, 408 (1949)
- 137) O. Bastiansen und A. Skancke, *Acta chim. Scand.* 21, 587 (1967)
- 138) J.E. Katon und E.R. Lippincott, *Spectrochim. Acta* 15, 627 (1959)
- 139) F. Almasy und H. Laemmel, *Helv. chim. Acta* 33, 2092 (1950)
- 140) Vergl. dazu auch A. Golebiewski und A. Parczewski, *Theoret. chim. Acta [Berlin]* 7, 171 (1967)
- 141a) A. Sourma und F. Bombré, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 263B, 1120 (1966); *C. A.* 66, 41962w (1967)
- b) A.V. Bobrov, *Optics and Spectroscopy (Engl. Übers.)* 33, 471 (1972); *C.A.* 78, 57627z (1973)
- 142) H.E. Holloway, R.V. Nauman und J.H. Wharton, *J. Phys. Chem.* 72, 4474 (1968); s. auch S. 4468

- 143) H.M. McConnell und D.B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28, 107 (1958)
- 144) G.R. Underwood und V.L. Vogel, J. Chem. Phys. 51, 4323 (1969)
- 145) Yu.N. Molin, Chem. Phys. Lett. 5, 511 (1970)
- 146) V.I. Minkin, Yu.A. Zhdanov, E.A. Medyantzeva und Yu.A. Ostroumov, Tetrahedron [London] 23, 3651 (1967)
- 147) D.R. Eaton, A.D. Josey, R.E. Benson, W.D. Phillips und T.L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4100 (1962)
- 148) H. Lebrun und M. Suard, Theoret. chim. Acta [Berlin] 16, 43 (1970)
- 149) A.D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960)
- 150) A. Gamba, E. Rusconi und M. Simonetta, Tetrahedron [London] 26, 871 (1970)
- 151) E.D. Bergmann, M. Rabinovitz, M.J. Aroney, R.J.W. LeFèvre, L. Radom und G.L.D. Ritchie, J. Chem. Soc. [London] 1968B, 1551
- 152) B. Tinland, Theoret. chim. Acta [Berlin] 11, 385 (1968)
- 153) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 248
- 154) A.S. Cooke und M.M. Harris, J. Chem. Soc. [London] 1963, 2365
- 155) A.K. Kolter und L.M. Clemens, J. Amer. Chem. Soc. 87, 847 (1965)
- 156) W. Theilacker und R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959)
- 157) R.H. Holm, Accounts Chem. Research 2, 307 (1969)
- 158) M.J. O'Connor, R.E. Ernst und R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4561 (1968)
- 159a) D.R. Eaton, A.D. Josey, W.D. Phillips und R.E. Benson, J. Chem. Phys. 37, 347 (1962)
- b) D.R. Eaton, W.D. Phillips und D.J. Caldwell, J. Amer. Chem. Soc. 85, 397 (1963)
- 160) K.P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius und M. Plato, J. Magn. Resonance 6, 444 (1972)
- 161) S. Sternhell, Quart. Rev. 23, 236 (1969) S. 261
- 162) P.J. Krusic und T.A. Rettig, J. Amer. Chem. Soc. 92, 722 (1970)
- 163) R.S. Drago und H. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3978, 5774 (1967)

- 164) G.R. Underwood und R.S. Givens, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3713 (1968)
- 165) W.T. Dixon, Mol. Phys. 9, 201 (1965)
- 166) Z. Luz, J. Chem. Phys. 48, 4186 (1968)
- 167) J.P.M. Bailey und R.M. Golding, Mol. Phys. 12, 49 (1967)
- 168) J. Gloux, M. Guglielmi und H. Lemaire, Mol. Phys. 19, 833 (1970)
- 169) A. Rassat und J. Ronzaud, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5041 (1971)
- 170) A. Rassat und P. Rey, Tetrahedron [London] 29, 1599, 2845 (1973)
- 171) M. Barfield, J. Phys. Chem. 74, 621 (1970)
- 172) R.W. Kreilick, J. Chem. Phys. 46, 4260 (1967)
- 173) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat und J.J. Dunand, Bull. Soc. chim. France 1970, 4220
- 174) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey und A. Rousseau, Bull. Soc. chim. France 1967, 4479
- 175) P. Michon und A. Rassat, Bull. Soc. chim. France 1971, 3561
- 176) C. Morat und A. Rassat, Bull. Soc. chim. France, 1971, 893
- 177) R.W. Kreilick, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5991 (1968)
- 178) F. Yamauchi und R.W. Kreilick, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3429 (1969)
- 179) R.W. Kreilick, J. Becher und E.F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5121 (1969)
- 180) E. DeBoer und C. MacLean, Mol. Phys. 9, 191 (1965)
- 181) K. Shimada, G. Moshuk, H.D. Connor, P. Caluwe und M. Szwarc, Chem. Phys. Lett. 14, 396 (1972)
- 182) N.M. Atherton und R.S.F. Harding, Nature 198, 987 (1963)
- 183) M.K. Carter und G. Vincow, J. Chem. Phys. 47, 302 (1967)
- 184) P.J. Krusic und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6161 (1969)
- 185) G.A. Russell, G.W. Holland und K.-Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6629 (1967)
- 186) S.F. Nelsen und E.D. Seppanen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5740 (1967)
- 187) D. Kosman und L.M. Stock, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1511

- 188) L. Bonazzola und R. Marx, Mol. Phys. 19, 405 (1970)
- 189) R. Marx und L. Bonazzola, Mol. Phys. 19, 899 (1970)
- 190) G.A. Russell, G. Holland, K.-Y. Chang und L.H. Zalkow, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1955
- 191) P.J. Krusic, T.A. Rettig und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 995 (1972)
- 192) Y. Ellinger, A. Rassat, R. Subra und G. Berthier, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2372 (1973)
- 193) G.R. Underwood, V.L. Vogel und J.A. Iorio, Mol. Phys. 25, 1093 (1973)
- 194) J.M.A. Baas und B.M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 90, 1089 (1971)
- 195) R.V. Lloyd und M.T. Rogers, Chem. Phys. Lett. 17, 428 (1972)
- 196) G.A. Russell und P.R. Whittle, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6781 (1967)
- 197) G.A. Russell und H. Malkus, J. Amer. Chem. Soc. 89, 160 (1967)
- 198) D.R. Eaton, A.D. Josey und R.E. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4040 (1967)
- 199) R. von Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos, Chem. Ber. 104, 1072 (1971) und 105, 45 (1972)
- 200) C.L. Honeybourne und G.A. Webb, Mol. Phys. 17, 17 (1969)
- 201) L.M. Stock und M.R. Wasielewski, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8276 (1972)
- 202) G.W. Everett und R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2117 (1965) und Inorg. Chem. 7, 776 (1968)
- 203) W.DeW. Horrocks und D.L. Johnston, Inorg. Chem. 10, 1835 (1971)
- 204) M.C.R. Symons, Chem. Phys. Lett. 19, 61 (1973)
- 205) R.G. Warren, Y. Chow und L.N. Ferguson, Chem. Commun. 1971, 1521
- 206) D.R. Eaton, R.E. Benson, C.G. Bottomley und A.D. Josey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5996 (1972)
- 207) K. Torsell, J. Goldman und T.E. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 1973, 231
- 208) J.J. de Lange, J.M. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. A171, 398 (1939)
- 209) A.L. Van Geet, Analytic. Chem. 40, 1914 (1968)

- 210) J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford 1965, S. 619
- 211) G.B. Bachman, Org. Synthesis Coll. Vol. 2, 323 (1957)
- 212) F. Reitzenstein und G. Bönitsch, J. prakt. Chem. (2) 86, 1 (1912), S. 51
- 213) C.F. Jelinek und R.F. Kleinschmidt, Amer. Pat. 2 549 097; C.A. 45, P8035b (1951)
- 214) B. Gaspar, Amer. Pat. 2 465 586; C.A. 43, 6225f (1949)
- 215) G.W. Fischer, Chem. Ber. 102, 2609 (1969)
- 216) H. Simonis, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 509 (1901)
- 217) C.F. Maberg und A.H. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 3305 (1889)
- 218) E. Rothstein und R. Whiteley, J. Chem. Soc. [London] 1953, 4012
- 219) R.I. Hoaglin und D.H. Hirsch, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3468 (1949)
- 220) F.M. Hamer und R.J. Rathbone, J. Chem. Soc. [London] 1945, 595
- 221) M. Conrad, Liebigs Ann. Chem. 204, 134 (1880)
- 222) A. Michael, J. prakt. Chem. (2) 72, 537 (1905), S. 550
- 223) J. Wislicenus und F. Urech, J. prakt. Chem. 165, 93 (1873)
- 224) B. Hirsch und E.A. Janer, Dtsch. Pat. (DDR) 43 168; C.A. 65, 2394c (1966)
- 225a) H. Erlenmeyer und J.P. Jung, Helv. chim. Acta 32, 35 (1949)
b) H. Seifert, Mh. Chem. 79, 198 (1948), S. 205
- 226) P. Karrer, A. Wettstein, W. Fröwis und R. Morf, Helv. chim. Acta 15, 231 (1932); vergl. auch R. Dolique, Ann. Chimie (10) 15, 425 (1936)
- 227) E. Fischer und G. Giebe, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3054 (1897)
- 228) M. Conrad, Liebigs Ann. Chem. 204, 174 (1880); vergl. auch C.S. Marvel, Org. Synthesis 21, 99 (1941)
- 229) J. Bernstein, J.S. Roth und W.T. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2310 (1948); E.F.J. Atkinson und J.F. Thorpe, J. Chem. Soc. [London] 91, 1687 (1907); vergl. auch H. Stephen, W.F. Short und G. Gladding, J. Chem. Soc. [London] 117, 510 (1920)
- 230) G. Darzens und A. Heinz, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 184, 33 (1927)

- 231) A. Wahl und V. Livovschi, Bull. Soc. chim. France (5) 5, 653 (1938)
- 232) R.G. Kadesch, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1207 (1944)
- 233) J. von Braun und J. Nelles, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1464 (1933)
- 234) E. Fischer und W. Schmitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2208 (1906); vergl. auch R. Dolique, Ann. Chimie (10) 15, 425 (1931)
- 235) F.F. Blicke und A.P. Centolella, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2923 (1938)
- 236a) L.I. Smith, Org. Synthesis Coll. Vol. 2, 95 (1957)
- b) L.I. Smith, Org. Synthesis Coll. Vol. 2, 360 (1957)
- 237) F. Sordes, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195, 247 (1932)
- 238) Lit. 221), S. 146
- 239) C.S. Marvel, Org. Synthesis Coll. Vol. 3, 495 (1964)
- 240) U.P. van Romburgh, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 6, 150 (1887)
- 241) H.A. Shonle, A.K. Keltch und E.E. Swanson, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2440 (1930)
- 242a) A.L. Lumière und F. Perrin, Bull. Soc. chim. France (3) 31, 350 (1904)
- b) F. Fichtner, A. Kiefer und W. Bernoulli, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4710 (1909), S. 4713
- 243) A.I. Vogel, J. Chem. Soc. [London] 1948, 1809
- 244) P.L. Pickard und H.L. Lochte, J. Amer. Chem. Soc. 69, 14 (1947)
- 245) J. von Braun, E. Anton, F. Fischer, W. Keller und G. Manz, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 218 (1934), S. 224
- 246) A. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, Tetrahedron Letters [London] 1973, 3979
- 247) O.S. Hiers und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2390 (1926)
- 248) E. Hope und W.H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] 95, 1360 (1909)
- 249) O. Kamm und C.S. Marvel, Org. Synthesis Coll. Vol. 1, 25 (1947)
- 250) M. Conrad und C.A. Bischoff, Liebigs Ann. Chem. 204, 166 (1880)

- 251) R. Paul, Ann. Chimie (10) 18, 303 (1932), S. 331
- 252) R.P. Linstead und H.N. Rydon, J. Chem. Soc. [London] 1933, 580
- 253) J.P. Schaefer, J.G. Higgins und P.K. Shenov, Org. Synthesis 48, 51 (1968)
- 254) E.H. Farmer und C.G.B. House, J. Chem. Soc. [London] 1933, 962, S. 967
- 255) H. Baganz und L. Domaschke, Chem. Ber. 91, 2405 (1958)
- 256) H. Baganz, K. Praefcke und J. Rost, Chem. Ber. 96, 2657 (1963)
- 257) H. Groß, J. Gloede und J. Freiberg, Liebigs Ann. Chem. 702, 68 (1967)
- 258) P. Duhamel, L. Duhamel und G. Plé, Bull. Soc. chim. France 1968, 4423
- 259) P. Duhamel, L. Duhamel und G. Plé, Bull. Soc. chim. France 1971, 4169
- 260) R. Keller, Helv. chim. Acta 20, 436 (1937)
- 261) Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2487 (1946) und 70, 2802 (1948)
- 262) G. Baddeley und J. Kenner, J. Chem. Soc. [London] 1935, 303
- 263) R. Long und K. Schofield, J. Chem. Soc. [London] 1953, 2066
- 264) G. Schroeter, E. Kindermann, C. Dietrich, C. Beyschlag, Cl. Fleischhauer, R. Riebensahm und C. Oesterlin, Liebigs Ann. Chem. 426, 17 (1922), S. 19, 24 und 39
- 265) F. Mayer und K. Schirmacher, Fortschr. Teerfarb. Fabr. (Friedlaender) 15, 341 (1926); Dtsch. Reichs-Pat. 434 403
- 266) V. Veselý und L.K. Chudožilov, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 352 (1925)
- 267) G. Blanc, Bull. Soc. chim. France (4) 33, 313 (1923), S.317
- 268) L. Bert, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 186, 699 (1928)
- 269) R.H. Martin, J. Chem. Soc. [London] 1941, 679
- 270) Ng. Ph. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem. 556, 1 (1944)
- 271) N.B. Chapman und J.F.A. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1952, 5044
- 272) O. Grummit und A.J. Buck, J. Amer. Chem. Soc. 65, 295 (1943)
- 273) O. Grummit und A.J. Buck, Org. Synthesis Coll. Vol. 3, 195 (1955)

- 274) H. Spänig und H.R. Hensel, Dtsch. Bundes-Pat. 947 468; C.A. 53, P4210a (1959)
- 275) F. Mashio und Y. Kimura, Nippon Kagaku Zasshi 83, 303 (1962); C.A. 59, 3841h (1963)
- 276) H.C. Yao, J. Org. Chem. 29, 2959 (1964)
- 277) A.P. Best und C.L. Wilson, J. Chem. Soc. [London] 1946, 239
- 278) B. Hirsch und A. Bassi, Z. Chem. 2, 115 und 340 (1962)
- 279) A.C. Banciu und P. Spacu, Rev. Roumaine Chim. 18, 1143 (1973) und 19, 1307 (1974)

La commedia è finita

Lebenslauf

Am 12. Februar 1942 wurde ich als Sohn des Zahntechnikers Johann Polzer (+ 1943) und seiner Ehefrau Sofie, geb. Veith, in Brünn/CSSR geboren.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in Temmenhausen Krs. Ulm/Donau trat ich 1953 in das Kepler-Gymnasium in Ulm ein, das ich 1962 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Sommersemester 1962 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie und legte dort im Mai 1965 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Das Sommersemester 1965 verbrachte ich an der Universität Heidelberg und kehrte dann wieder an die Universität München zurück, wo ich im Januar 1968 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung bestand.

Im März 1968 begann ich mit der Diplom- und Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Dr. Rudolf Knorr.

Seit September 1969 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München beschäftigt.

